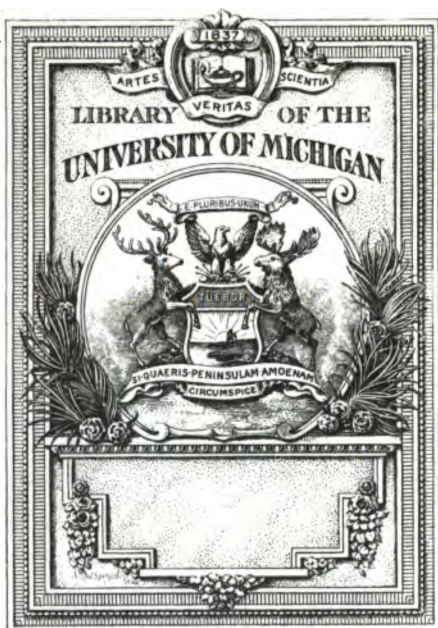

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogie;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1846.

Sechsundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1847.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Göttingen,
gedruckt in der Dieterichschen Univ. - Buchdruckerei.

Unorganische Chemie.

Allgemeine physikalisch-chemische Verhältnisse. Schmelzen der Metalle durch den elektrischen Schlag.

Man hat oft mit Verwunderung gesehen, dass ein Blitzschlag eine Degenklinge in ihrer Scheide geschmolzen hat, ohne dass man an der letzteren eine solche Zerstörung durch die Hitze erkennen konnte, welche ohnfehlbar stattgefunden haben würde, wenn man dieselbe Quantität von geschmolzenem Eisen in die Scheide gegossen hätte. In den Taschen der durch einen Blitzschlag getödteten Personen findet man ferner häufig metallene Münzen durch Schmelzen zusammen gelöthet. Diese Erfahrungen veranlassten Franklin zu erklären, dass dieses Schmelzen nicht durch Wärme, sondern durch Elektricität bewirkt worden sei. Aber da es sich nachher zeigte, dass die auf diese Weise geschmolzenen Stoffe offenbare Merkmahle von Hitze darboten, bestehend in der Verkohlung der damit in Berührung gewesenen brennbaren Substanzen, so verwarf er seine Erklärung als eine übereilte. Inzwischen hat nun Riess [1]) auf eine überzeugende Weise dargelegt, dass sich Franklin in seinem ersten Schlusse keinesweges geirrt hatte, indem sein Irrthum nur in der Annahme bestehe, dass dieses Schmelzen ohne Entwickelung von Wärme stattfinde, und dass die

1) Poggend. Ann. LXV, 481.

Entwickelung von Wärme, welche nachher bestätigt wurde, hinreichend sei, um das Schmelzen genügend zu erklären.

Riess hat durch sinnreiche Versuche, deren Beschreibung ausser dem Bereiche dieses Jahresberichts liegt, dargelegt, dass es ein elektrisches Schmelzen gibt, welches zwar nicht ohne Wärme-Entwickelung stattfindet, wobei aber diese höchst bedeutend niedriger bleibt, wie die Wärme, welche zum Schmelzen des Metalls erforderlich sein würde.

Auf zwei, sich einander controlirende Weisen hat Riess gezeigt, dass ein Platindraht geschmolzen werden kann, ohne dass seine Temperatur + 245⁰ übersteigt; aber selbst schon viel früher, als Glühhitze in einem Platindraht eintritt, der zu gross ist, um durch den Schlag geschmolzen zu werden, zeigen sich Wirkungen, welche einen gewaltsamen Einfluss der Elektricität ausweisen. Der Draht wird sichtbar erschüttert, besonders wenn er nicht sehr stark angespannt ist, an seinen Enden brechen kleine Funken hervor, es werden Theile von seiner Oberfläche losgerissen, welche in Gestalt eines dichten Rauchs aufsteigen, und die Funken führen oft von dem Draht losgerissene Theile mit, die ihm ein spritzendes Ansehen geben. Ausserdem bekommt der Draht eine oder mehrere starke Biegungen. Diese Veränderungen treten nicht immer in gleicher Art ein, und der aufsteigende Rauch ist selten sichtbar, wenn der Draht gut polirt ist. Die Anzahl und Grösse der Biegungen nimmt in dem Maasse zu, als sich die Schläge öfterer wiederholen, und darin liegt die Ursache der scheinbaren Beobachtung,

dass sich der Draht dabei verkürze, was doch wirklich nicht stattfindet. Durch starke Schläge springt der Draht zuweilen in seinen Biegungen ab, und wird derselbe mit einem Glasrohr umgeben, so findet man die umhergeworfenen Stücke wieder, auffallende Merkmahle von Schmelzung darbietend und häufig zu einerlei Figuren zusammengelöthet, aber das Schmelzen ist nicht die Ursache von dem Zerbrechen des Drahts, sondern die Folge von einem Ueberschuss an elektrischer Kraft. Man kann dies so ausführen, dass der Draht zersplittert wird, ohne dass sich ein Schmelzen zeigt. Leicht oxydirbare Metalle, z. B. Zinn und Eisen, entzünden sich und verbrennen, wobei natürlicher Weise eine weit stärkere Hitze entsteht, als die durch den elektrischen Schlag. Noch stärkere elektrische Schläge verwandeln das Metall in Gas, um so leichter, je flüchtiger das Metall ist, und dasselbe condensirt sich daraus zu metallischen Theilen, wenn es in sauerstofffreien Gasen verflüchtigt wird, aber in Gestalt eines sichtbaren Gemenges von metallischen und oxydirten Theilen, wenn die Verflüchtigung in atmosphärischer Luft geschieht. Cadmium verwandelt sich in Gas durch einen Schlag, welcher einen gleich grossen Draht von Zinn nur schmilzt. Die Wirkungen des elektrischen Schlages können dem Grade nach in folgender Reihe aufgestellt werden: der Draht wird warm, geräth ins Zittern, glüht, springt von der Befestigungsstelle ab, zersplittert, schmilzt, verwandelt sich in Gas. In allen diesen Phänomenen erkennt man als Hauptwirkung der elektrischen Kraft die Trennung der Theile in der Materie, und das

Schmelzen ist die Folge dieser Kraft, unterstützt durch die dabei entwickelte Wärme.

Peltier[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass angespannte Metalldrähte, welche längere Zeit zur Leitung des elektrischen Stroms angewandt werden, spröde werden und abspringen. Beim Kupferdraht, mit oder ohne Versilberung, findet dies in einigen Jahren und beim Messingdraht schon nach 6 Monaten statt. Unter einer äusseren Bedeckung, z. B. mit einem Firniss überzogen, bleiben sie zwar längere Zeit geschmeidig, aber am Ende wurden sie doch spröde, so dass sie zerbrechen.

Leitungsvermögen zusammengesetzter Körper im geschmolzenen Zustande.

Matteucci[2]) hat eine Reihe von Untersuchungen über das Leitungsvermögen zusammengesetzter Körper im geschmolzenen Zustande angestellt, woraus sehr bemerkenswerthe Resultate hervorgehen. Um jenes Vermögen zu erforschen und zu messen, bediente er sich folgender Vorrichtung: der hydroelektrische Apparat wurde von dem einen Pole durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Wasser geleitet, dessen specifisches Gewicht = 1,232 war, in einem Apparate, worin die entwickelten Gase zum Messen aufgefangen wurden. Derselbe Apparat diente für alle Versuche, und der Versuch wurde fortgesetzt, bis sich 15 Cub. Centim. Gas angesammelt hätten. Der Strom, welcher durch diesen Apparat gegangen war, wurde dann mit Platindrähten von einerlei Länge und Durchmesser in zwei gleiche

1) Compt. rend. hebd. des Séances de l'Acad. des Sciences, XX, 62.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 498.

Ströme getheilt, von denen der eine durch einen ähnlichen Apparat ging, welcher Schwefelsäure und Wasser enthielt und welcher mit einer Vorrichtung zum Messen des Gases versehen war, während der andere durch den geschmolzenen zusammengesetzten Körper geleitet wurde, mit der Vorsicht, dass der Abstand zwischen den Enden der Platindrähte darin derselbe war, wie der in dem letzteren Schwefelsäure-Apparate. Die getheilte Leitung wurde dann wieder zu einer einzigen vereinigt, welche den anderen Pol damit verband.

Diese Vorrichtung gestattet, dass wenn der geschmolzene Körper ein Nichtleiter ist, beide Schwefelsäure-Apparate einerlei Quantität Gas liefern, weil der Strom dann nur durch diese geht. Ist aber der geschmolzene Körper bis zu einem gewissen Grade leitend, so gibt der letztere Schwefelsäure-Apparat um so weniger Gas, je mehr Elektricität ihren Weg durch den geschmolzenen Körper nimmt, so dass, wenn dieser ein besserer Leiter ist, als die verdünnte Schwefelsäure, der zweite Schwefelsäure-Apparat kein Gas gibt.

Es wurden folgende 22 Körper untersucht, von denen die 10 ersten in dem letzten Schwefelsäure-Apparate kein Gas gaben, während die darauf folgenden 9 darin weniger Gas lieferten als in dem ersten, und die 3 letzten, welche Nichtleiter waren, in beiden Schwefelsäure-Apparaten gleichviel Gas gaben. Das Maas des Gases in Cub. Centim. ist immer 15 Cub. Centim. in dem ersten Apparate.

Körper.	Gas in dem zweiten Apparate.	Körper.	Gas in dem zweiten Apparate.	Körper.	Gas in dem zweit. Appar.
Ṗb	0	KN̶	0	HgI	12,75
PbI	—	AgN̶	—	HgCl	12,60
AgCl	—	PbCl	1,5	$SbCl^3$	12,75
CuCl	—	KI	3,0	SnCl	12,75
S‴b	—	NaI	3,9	$SnCl^2$	15,00
K‴	—	CaCl	4,2	$2Cr+CrCl^3$	15,00
Ḱ	—	ZnCl	7,75	$SbCl^5$	15,00

Diese Zusammenstellung weist aus, dass die Art der Verbindung und die Atomzahl bei den Grundstoffen keinen bestimmten Einfluss auf das Leitungsvermögen ausübt. Nicht leitende Körper in höchst concentrirter Lösung in Wasser leiten etwas, aber diese Leitung gehört dem Wasser an, und einige Versuche von Matteucci zeigen, dass der aufgelöste Körper nicht zur Vermehrung des Leitungsvermögens der Flüssigkeit beiträgt. Körper, welche im geschmolzenen Zustande die E. E. leiten, leiten in concentrirter Lösung besser als das Wasser allein, aber weniger gut, als der geschmolzene Körper. Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser und in Alkohol, so bereitet, dass in dem Alkohol eine um so viel grössere Menge von dem Salze aufgelöst worden war, dass beide Lösungen einerlei specifisches Gewicht hatten, leiteten völlig gleich.

Von den versuchten geschmolzenen Körpern wurde nur das Antimonchlorid, $SbCl^3$, bei seinen Versuchen zersetzt, und durch die übrigen ging der elektrische Strom hindurch, ohne die Bestandtheile zu trennen. Matteucci zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1) Alle zusammen-

gesetzten Körper, welche im geschmolzenen, wa
serfreien Zustande die Elektricität besser als Wa
ser leiten, sind immer bessere Leiter als ih
selbst concentrirte Lösungen; 2) diejenigen, w
che im geschmolzenen Zustande nicht leiten, u
welche nicht beim Auflösen in Wasser zerse
werden, ertheilen dem Körper, worin man
auflöst, kein vergrössertes Leitungsvermögen.

Henrici 1) hat durch Versuche dargele
dass das Vermögen des Wassers, den elektrisch
Strom zu leiten, durch die Temperatur vergröss-
wird. Aber diese Vergrösserung stieg jedoch v
+ 17° bis + 30° nicht um so viel mehr, als d
1½ fachen von dem entsprach, was bei + 1
stattfand. Wenn das Wasser dann bei fortgese
ter Leitung auf + 17° zurückging, so behielt
eine etwas grössere Leitungskraft, als es be
Beginn des Versuchs hatte; aber dieser Umsta
scheint der völligeren Entfernung der aufgelöst
Luft während des Erwärmens zugeschrieben w
den zu müssen.

Aus den Versuchen von Mehreren, besond
von Schönbein ist es bekannt, dass edle M
talle, wenn sie einige Augenblicke in Berühru
mit gasförmigen Körpern gewesen sind, dadur
einen Zustand erhalten haben, dass sie Ber
rungs-Elektricität mit demselben Metall erreg
welches nicht der Einwirkung des Gases ausg
setzt gewesen war, und diese Veränderung dur
den Einfluss der Gase ist die Grundursache
elektrischen Entwickelung in der sogenannten Ga
batterie von Grove. Diese Versuche über

1) Poggend. Ann. LXVI, 174.

Polarisation der Metalle in Gasen sind von Fischer [1]) wiederholt worden, und dieser hat gefunden, dass sich dieses Phänomen noch wirksam in feuchten Gasen zeigt. Die von ihm untersuchten Metalle sind: Gold, Platin, Silber, Palladium und Kupfer. Mit den oxydirbareren Metallen zeigt sich das Phänomen nicht so deutlich. Die Schlüsse, welche er aus seinen Versuchen ableitet, sind folgende:

1. Das Jodgas, welches sich über einer Lösung von Jod in Wasser entwickelt, bringt bei allen den angeführten Metallen einen negativ elektrischen Zustand hervor.

2. Stickoxydgas und salpetrigsaures Gas haben dieselbe Wirkung und sehr rasch.

3. Wasserstoffsuperoxyd in Wasser bringt sie ebenfalls hervor, aber es erfordert eine längere Einwirkung dazu.

4. In schwefligsaurem Gas werden Platin und Gold positiv, aber Kupfer und Silber negativ.

5. Sauerstoffgas wirkt nicht auf Gold und Platin, aber es macht Silber und Kupfer negativ.

6. Ammoniakgas macht nach längerer Einwirkung Platin und Gold schwach positiv, aber Silber und Kupfer stark negativ.

7. Kieselfluorid verändert sie nicht.

8. Wasserstoffgas wirkt nicht auf Gold oder Kupfer, aber es macht Platin, Palladium und Silber positiv.

Grove [2]) hat gezeigt, dass wenn in der von ihm erfundenen Gasbatterie die beiden Gase Sauer-

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXIV, 189.

2) Lond. Edinb. and Dubl. Philos. Mag. and Journ. of Sc. XXVII, 392.

stoffgas und Stickgas sind, und wenn man in dem Stickgase einen brennbaren Körper, Phosphor, Schwefel (der jedoch nicht eher wirkt, als bis er geschmolzen ist), Campher, flüchtige Oele, Aether, Alkohol u. s. w., auffängt, der Dampf von diesen Körpern ganz dasselbe bewirkt, wie Wasserstoffgas, so dass man einen fortdauernden elektrischen Strom von der Batterie erhält.

Zersetzung von Salzlösungen durch den elektrischen Strom.

Ueber die Zersetzung der Salze durch den elektrischen Strom ist eine neue Reihe von Versuchen von Daniel und Miller [1]) angestellt worden, welche jedoch einem grossen Theil nach von der Natur sind, dass die Resultate davon schon vor mehr als 40 Jahren nach dem, was man damals in dieser Beziehung schon wusste, hätte vorausgesagt werden können, und dass das einzige Neue darin nur die Unklarheit ist, welche sie durch die Daniell'schen theoretischen Ansichten und durch die damit verknüpften Benennungen erhalten haben. Aber sie enthalten ausserdem einen sehr merkwürdigen und unerwarteten Umstand, welcher Aufmerksamkeit verdient, und dieser besteht darin, dass wenn der Raum, in welchem die Flüssigkeit von dem hydroelektrischen Strom durchfahren werden soll, mit einer feuchten Membran in 3 Abtheilungen getheilt und die elektrischen Leiter in die beiden äusseren eingeführt werden, und man die beiden Räume, welche dem negativen Leiter am nächsten liegen, mit einem Gemenge von wenig Schwefelsäure mit Wasser füllt, und den dritten Raum, welcher den positiven Leiter umgibt, mit einer Lösung von

1) Poggend. Ann. LXIV, 18.

schwefelsaurem Kali oder Natron anfüllt, die Säure von der negativen Seite zur positiven, und umgekehrt das Alkali von der positiven zur negativen Seite geht, wo es sich ansammelt und die Flüssigkeit alkalisch macht, wie dies aus bekannten Gesetzen folgt. Nimmt man aber anstatt der angeführten Salze ein Salz von einer anderen Basis, selbst schwefelsaures Ammoniumoxyd, so vermag die Base nicht diese elektrische Exosmose zu passiren, sondern sie bleibt entweder ganz zurück, oder sie geht nur einem höchst geringen Grade nach über, und dieser Umstand wirkt selbst auf das Leitungsvermögen der Flüssigkeit ein, so dass der elektrische Strom mit ungewöhnlicher Schwierigkeit durchgelassen wird. Nimmt man ein Doppelsalz, worin Kali oder Natron die eine Base ist, so wird die Leitung viel besser, aber das Salz mit alkalischer Basis zersetzt sich dabei vorzugsweise in Säure und in Alkali. Offenbar liegt die Ursache dieses Verhaltens in den Scheidewänden, weil, wenn diese nicht da sind, die Salze auf bekannte Weise zersetzt werden. Aber Daniell und Miller, welche fanden, dass auch andere poröse Körper, als Häute, dasselbe Hinderniss für die Translocation der Base von der positiven nach der negativen Seite bewirken, wollten daraus ein directes Verhältniss der Elektricität zu diesen Basen ableiten, was sie damit ausdrücken, dass sich nur solche Metalle, welche Wasser zersetzen können, durch poröse Scheidewände von der + Seite nach der — Seite überführen lassen, während sie fanden, dass auch Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd, deren Radicale dieses Vermögen ebenfalls besitzen, von den

Scheidewänden zurückgehalten werden. Offenbar hat diese Beobachtung Wichtigkeit, so dass sie genauer verfolgt zu werden verdient, um aus ihrer richtigen Ursache hergeleitet werden zu können.

Andere Versuche sind von Napier[1]) angestellt worden, welcher fand, dass ein Leiter an dem positiven Pole in einem grösseren Verhältnisse aufgelöst werden kann, als dem Wasserstoff oder anderen Stoffen entspricht, die sich an dem negativen absetzen. Er hat jedoch richtig eingesehen, dass die Ursache davon in einem rein chemischen Phänomen liegt, welches nicht von der Elektricität abhängt, welches aber durch diese erleichtert wird. So z. B. wenn der Raum zwischen den Poldrähten durch eine Blase getheilt und mit einer Lösung von Cyankalium gefüllt wird und wenn man den Strom mit Silberdrähten hindurchführt, wird Wasserstoff auf der negativen Seite entwickelt und das Silber auf der positiven Seite aufgelöst, ohne Entwickelung von Sauerstoffgas; aber dieses Silber machte oft mehr, bei einem Versuche $\frac{1}{8}$ mehr aus, als was dem entwickelten Volum Wasserstoffgas entsprach. Wenn die negative Abtheilung Kupferchlorid enthielt, und darin Kupfer der Leiter war, während die positive Cyankalium enthielt und darin Silber der Leiter war, so löste sich mehr Silber auf, als dem am — Draht entwickelten Wasserstoff und dem da abgesetzten Kupfer entsprach. Da dieses auch stattfand, wenn die Flüssigkeit in der negativen Abtheilung schwefelsaures Kupferoxyd enthielt, so ist es klar, dass die verminderte Absetzung

---

1) Phil. Mag. XXVI, 211.

des Kupfers nicht von der Bildung von Cl
abhängt. Daraus könnte man wohl zu dem S
geführt werden, dass die stärkere Lösun
Silbers wohl auf der Bildung von einem S
cyanür beruhen könne = Ag Cy; aber ein so
wiewohl die Existenz desselben wahrschei
ist doch noch unbekannt, und Napier h
unterlassen, darüber eine Untersuchung anzust

Elektrische Relationen der Metalle zu Cyankalium.

Poggendorff[1]) hat Untersuchungen übe
elektrische Verhältniss angestellt, welches
schen Metallen und Cyankalium stattfindet,
welches von dem gewöhnlichen zwischen i
und anderen Reagentien sehr abweicht. Folg
Metalle werden in der Ordnung aufgeführt,
welcher sie in Berührung mit einer Lösung
1 Th. Cyankalium in 8 Th. Wasser positiv wer

Zink, amalgam.	Zinn.	Blei.	Eisen, geschmeid
Zink.	Silber.	Quecksilb.	Platin.
Kupfer.	Nickel.	Palladium.	Gusseisen.
Cadmium.	Antimon.	Wismuth.	Kohle.

Mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür in 8
Wasser wird das Verhalten ein ganz anderes, n
lich: Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Antin
Zinn, Wismuth, Nickel, Gusseisen, Stabei
Palladium, Silber, Kohle und Platin.

Diese Untersuchung war durch eine hydroe
trische Aufstellung von Jacobi veranlasst w
den, welche bestand aus Silber, einer Lös
von Cyankalium, einer Lösung von schwefels
rem Kupferoxyd, Kupfer, oder, an der Stelle
beiden letzteren, Salpetersäure mit Platin o
Kohle, in welcher das Silber das positive Me

1) Poggend. Ann. LXVI, 597.

ist, und wo also die Berührungs-Elektricität zwischen den Metallen durch die zwischen den Metallen und den Flüssigkeiten überwunden wird.

Ursprung des Lichts und der Wärme bei der elektrischen Entladung.

Ueber den Ursprung des Lichts und der Wärme bei der elektrischen Entladung sind von Neeff[1]) Untersuchungen beschrieben worden. Er hat diese Licht-Phänomene von schwachen elektro-magnetischen Apparaten durch ein 8 bis 50 Mal vergrösserndes Mikroscop betrachtet und angegeben, was sich dabei zeigte. Diese Versuche gehören eigentlich in das Bereich der Physik, und ich erwähne ihrer hier auch nur wegen des Zusammenhangs der von ihm daraus gezogenen Resultate mit chemischen Ansichten. Licht kann ohne Wärme existiren, gleichwie Wärme ohne Licht. Das Licht geht von der negativen Elektricität aus und gehört also dieser an, die Wärme dagegen der positiven, und diese hat gleichzeitig die Eigenschaft, den Leiter zu zerbrechen und zu zersplittern. Ich will mit seinen eigenen Worten die Ansicht anführen, zu der er sich durch seine Versuche geführt zu sein glaubt: „„Da die negative Elektricität Licht und die positive Elektricität Wärme hervorruft, so kann die Frage entstehen: Sind Licht und Wärme überall elektrischen Ursprungs? Die Frage zu bejahen würde ein eben solcher Fehler sein, als wenn man die chemischen oder die magnetischen Phänomene überall als eine Folge von elektrischen Strömen betrachten wollte. Die grossen cosmischen Kräfte stehen in einer nahen Verwandtschaft und Wechselwirkung, sie bedingen sich einander wechsel-

1) Poggend. Ann. LXVI, 414.

seitig, aber sie individualisiren sich auch zu unabhängiger Existenz. Sie sind durch ein starres Gesetz zusammengekettet, so dass das eine Glied stets von einem anderen höheren getragen werden müsste. In lebendigem Wechsel ist die Eine der Anderen untergeordnet. Die elektrischen Pole bringen Säuren und Basen hervor, aber unabhängig von dieser Wirkung sind die Charactere in der Materie innewohnend", u. s. w. Daraus ersieht man, dass er die Dynamide als selbstständig ein jedes für sich betrachtet, aber zusammenwirkend unter bestimmten Umständen, z. B. in den elektrischen Strömen. Wenn auch nicht gesagt werden kann, dass die von ihm mitgetheilten Versuche hinreichende Beweise für eine solche Ansicht seien, so kann es doch auf der anderen Seite auch nicht geleugnet werden, dass, wenn es uns jemals glücken sollte, zu einer sicheren Kenntniss ihres wechselseitigen Zusammenhanges zu gelangen, dies nur dadurch geschehen kann, dass man ihre vollständige Isolirung von einander versucht, mit steter Beachtung, in wie weit dies glückt, und ohne zu vermuthen, dass das, was man nicht sogleich bemerkt, auch nicht existirt.

Licht. Vermuthete Rotation desselben um die Axe der magnetischen Polarität.

Zu einem ganz entgegengesetzten Schluss, als zu welchem Neeff durch seine Versuche geführt worden war, ist Faraday 1) gekommen, nämlich dass die Dynamide: „Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus" in ihren verschiedenen Wirkungsformen auf die Materie einen nahen Zusammenhang haben, durch einen gemeinschaftlichen Ursprung und durch die Möglichkeit, unter gewissen

1) Philos. Mag. XXVIII, 64.

Umständen das eine in ein anderes zu verwandeln.” Und in der That, so wie unsere Kenntnisse darüber jetzt stehen, hat diese Ansicht, ohne jedoch als entschieden angesehen werden zu können, eine weit grössere Wahrscheinlichkeit für sich als die vorige.

Der Versuch, welcher den Anspruch dieser Ansicht veranlasste, hat zum Zweck zu zeigen, dass ein polarisirter Lichtstrahl zum Rotiren um die Axe der magnetischen Polarität gebracht werden kann, gleichwie ein Magnetpol oder der elektrische Strom um dieselbe Axe, oder wie die magnetische Polarität um die elektrische rotirt.

Faraday's Untersuchungen gehören so ganz in die Physik, dass hier nicht der Ort zu ihrer Mittheilung sein würde, wenn nicht die daraus gezogenen Schlüsse auch Interesse für die höheren theoretischen Begriffe in der Chemie darböten. Die Versuche bestehen darin, dass ein Lichtstrahl von einer Argand'schen Lampe in der horizontalen Ebene eines Glasspiegels polarisirt wird, worauf man ihn in einer gewissen Länge durch ein Glas gehen lässt, welches aus kieselsaurem und borsaurem Bleioxyd zusammengeschmolzen ist, und welches die Eigenschaft besitzt, die Polarisations-Ebene zu drehen. Wenn dann das durch das Glas gehende Licht durch ein Nichol'sches Prisma (von Glas und isländischem Doppelspath) gesehen wird, so kann dieses so gedreht werden, dass das durchgehende Licht nicht mehr durch das Prisma hindurchgeht und also nicht mehr sichtbar ist. Dies ist ein ganz gewöhnliches Verhalten. Faraday's Beobachtung besteht aber darin, dass wenn das Glas, durch welches das polarisirte Licht geht, mit einem Rohr von Schmiedeeisen umgeben wird, welches mit vielen Windungen von dickem, mit Seide um-

sponnen Kupferdraht umwickelt worden ist, und durch diesen ein hydroelektrischer Strom von einer gewissen Stärke geleitet wird, so verwandelt sich das Rohr von Eisen in einen sehr starken hohlen Magnet, in dessen Axe das Glas liegt und folglich der polarisirte Lichtstrahl geht. Hat man das Auge nach dem Nichol'schen Prisma gerichtet, so sieht man, dass, indem dieselbe Kette geschlossen und das Rohr zum Magnet wird, das polarisirte Licht hervorkommt, was dann so lange fortdauert, als die magnetische Polarität fortfährt, so dass es mit dieser aufhört. Während des polarischen Zustandes bekommt die Polarisations-Ebene eine andere Richtung; wenn die + E in dasselbe Ende eingeht, wo das Licht eintritt, so wird sie mehr nach Links gedreht, in entgegengesetzter Richtung mehr nach Rechts.

Diese Versuche sind von Böttger[1]) wiederholt worden, mit dem Resultat, welches Faraday erhalten hat, aber Böttger wandte Flüssigkeiten an, welche die Polarisations-Ebene drehen, z. B. eine Auflösung von Zucker in 2 Theilen Wasser, eine Lösung von Weinsäure, oder Terpenthinöl, eingeschlossen in ein an beiden Enden mit Glasplatten verschlossenes Messingrohr, welches genau in ein Eisenrohr einpasste. Aber er fand auch, dass durchsichtige feste und tropfbar flüssige Körper eine ähnliche Veränderung in dem Gange des Lichts durch die Axe des hohlen Magnets bewirken. Dagegen fand keine Veränderung statt, wenn die Höhlung Luft oder ein anderes Gas enthielt.

---

1) Öfversigt af K. Vet. Akad. Förh. III, 1.

Das Resultat dieser Versuche kann auf zweierlei Weise gedeutet werden: Entweder wirkt der magnetisch-polarische Zustand unmittelbar auf das Licht und verändert dessen Gang, in welchem Fall es zu dem, oben nach Faraday angeführten Schluss zu berechtigen scheint; oder es wirkt, was wahrscheinlicher ist, der magnetische Zustand auf die brechende Materie, in welchem Falle es nicht zu jenem Schluss berechtigt. Wenn die erste, von dem magnetischen Zustande unabhängige Wirkung, die Polarisations-Ebene zu drehen, von der Materie abhängt, so will es scheinen, als ob alle Veränderungen in dieser Wirkung auch von der Materie abhängen müssten, wobei die veränderte Richtung des Lichts nur ein Reagens wird, durch welches diese Veränderung entdeckt werden kann. Aber auch nach der letzteren Ansicht wird der Versuch nicht weniger wichtig, weil er einen Einfluss des magnetischen Zustandes auf Körper darlegt, welche auf keinerlei Weise an der magnetischen Polarität Theil nehmen können, und er dadurch einen tieferen Blick in das Geheimnissvolle der Natur werfen lässt.

Im Zusammenhang mit einer solchen Wirkung der magnetischen Polarität könnte an die einander widersprechenden Resultate mehrerer älterer Versuche erinnert werden, welche angestellt wurden, um den Einfluss darzulegen, welchen die magnetische Polarität auf die Lage der Theile von Metallen hat, welche aus einer Flüssigkeit ausgefällt werden. In dieser Beziehung sind neue Untersuchungen von R. Hunt [1]) an-

---

1) Phil. Mag. XXVIII, 1.

gegeben worden, welcher unter dem directen Einfluss der magnetischen Polarität hat Salze anschiessen und Metalle ausfällen lassen, indem er die Richtungen, welche die Krystalle und die Metallfällungen nahmen, beobachtete und abzeichnete. Wenn diese Beobachtungen genau und die Zeichnungen getreu gemacht worden sind, so kann es nicht bezweifelt werden, dass die magnetische Polarität dabei eine bestimmte Wirkung ausübt, und der Gegenstand verdient mit aller Genauigkeit weiter erforscht zu werden.

Unterschied zwischen Licht von Verbrennung und von elektrischer Entladung.

Draper[1]) hat auf eine Verschiedenheit zwischen dem Lichte der elektrischen Entladung und dem Feuerlicht oder Sonnenlicht aufmerksam gemacht. Er bestreut eine mit Gummiwasser überstrichene Kupferplatte mit sogenanntem Canton'schen Phosphor (auf trocknem Wege bereitetem Schwefelcalcium), wodurch er eine ebene Oberfläche bekommt, die durch einen raschen Einfluss des Lichts leuchtend gemacht werden kann. Wird diese mit einem darüber gehaltenen Glas bedeckt und das Licht eines elektrischen Funkens von einer starken Entladung durch das Glas darauf strahlen gelassen, so wird der Phosphor doch nicht leuchtend. Bekommt nur ein Theil des Phosphors das Licht durch das Glas und ein anderer Theil direct, so wird dieser letztere leuchtend. Durch einen geschliffenen Bergkrystall geht das elektrische Licht hindurch, ohne das Vermögen, die Phosphorplatte leuchtend zu machen, zu verlieren. Das Licht von der Sonne oder von dem in der Flamme des Knallgases leuchtenden Kalks ver-

---

1) Phil. Mag. XXVII, 435.

liert durch das dazwischen gelegte Glas nicht die Eigenschaft, den Phosphor leuchtend zu machen. Selbst eine recht klar brennende Argand'sche Lampe hat dieses Vermögen. Es ist nicht die Schnelligkeit des Lichts von der elektrischen Entladung die Ursache, dass das Glas das lichterregende Vermögen desselben unterbricht, indem man das Licht von einer galvanischen Batterie zwischen zwei Kohlenspitzen oder zwischen Kegeln von Kupfer 30 Sekunden fortwirken lassen kann, ohne dass der Phosphor unter dem Glase dadurch leuchtend wird. Nach einigen Minuten fängt jedoch einiges Leuchten des Phosphors an erregt zu werden.

Wärme. Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten.

Ueber die Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten durch ungleiche Temperaturen sind Versuche von J. Pierre [1]) angestellt worden. Diese Flüssigkeiten waren: Wasser, Weinalkohol, Holzalkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Aethylchlorür, Aethylbromür, Aethyljodür, Methylbromür, Methyljodür, ameisensaures und essigsaures Aethyloxyd.

Diese Versuche scheinen mit vieler Sorgfalt ausgeführt worden zu seyn. Ich kann hier nicht in die einzelnen Resultate eingehen, und muss in Betreff derselben auf die Arbeit verweisen, aber ich will hier einige allgemeinere Schlüsse daraus mittheilen. Wenn die von Pierre gefundenen Ausdehnungen des Wassers mit denen von Hällström (Jahresbericht 1833, S. 81) gefundenen verglichen werden, so zeigt es sich, dass die des letzteren zwischen 0° und + 9° höher sind, als

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 325.

die von Pierre, dass aber die über diese Temperatur hinaus niedriger sind, als die von Pierre. Und diese Abweichung ist viel grösser, als die zwischen Pierre und Despretz (Jahresb. 1839, S. 85 und 1841, S. 51).

Alle anderen untersuchten Flüssigkeiten dehnen sich stärker aus als Wasser, und alle folgen, wenn man von 0° ausgeht, einem verschiedenen Ausdehnungsgesetz. Die Ordnung derselben, je nachdem ihre Ausdehnung grösser wird, ist: Wasser, Weinalkohol, Aethyljodür, Schwefelkohlenstoff, Holzalkohol, Methyljodür, essigsaures Methyloxyd, ameisensaures Aethyloxyd, Aethylbromür, Methylbromür, Aethyloxyd, Aethylchlorür.

Keine von diesen Flüssigkeiten hat, wie das Wasser, ein Maximum von Dichtigkeit. Muncke glaubte für den Alkohol und für das Aethyloxyd ein solches annehmen zu können, aber Pierre erklärt dies aus einem geringen Rückhalt an Wasser in den von ihm geprüften Flüssigkeiten, was ausserdem durch Despretz's Erfahrung bestätigt zu werden scheint, dass Wasser durch Vermischung mit Alkohol seine Eigenschaft behält, ein Maximum von Dichtigkeit zu haben. Die im vorigen Jahresberichte, S. 12, angeführte Angabe, dass der Schwefelkohlenstoff in seinen Ausdehnungs-Verhältnissen nahe dem Quecksilber folgen sollte, wird durch Pierre's Versuche widerlegt, indem sich bei denselben die Ausdehnung desselben viel weniger regelmässig zeigte. Von seinem Siedepunkte = + 57°,76 bis zu ungefähr 0° gibt er sie niedriger an, als das Quecksilber-Thermometer, und auf der andern Seite unter 0° zeigt sie sich grösser, so dass er bei — 14°,84 am

Quecksilber-Thermometer — 12,42, bei — 30°75 desselben — 24°,45 und bei 35°,91 nur — 28,07 zeigte.

Wärme-Entwickelungen, wenn eine schwächere Basis durch eine stärkere ersetzt wird.

Ueber die Entwickelungen von Wärme, welche stattfinden, wenn in einer Lösung eine stärkere Basis eine schwächere abscheidet und ersetzt, sind verschiedene, wie es scheint, wohl ausgedachte und sorgfältig ausgeführte Versuche von Andrew [1]) mitgetheilt worden. Das Resultat davon ist, dass die Wärme-Entwickelung, welche bei dem Verdrängen einer schwächeren Basis durch eine stärkere, z. B. durch Kali, stattfindet, für dieselbe Basis eben so gross ist, als die, mit welcher die Säure damit verbunden wird. Also ist die Wärme-Veränderung dieselbe, wenn 1 Atomgewicht Kali 1 Atomgewicht Talkerde abscheidet, wie die, mit welcher sich die Säure mit der letzteren vereinigt, aber diese Wärme-Entwickelung ist für jede verschiedene Basis verschieden. Ein bestimmtes Maass für diese Wärme-Entwickelung kann natürlicherweise nicht erhalten werden, aber er hat die Basen, mit denen er seine Versuche anstellte, in der folgenden Ordnung, je nachdem sich die Wärme-Quantität bei ihrer Abscheidung vermehrt, aufgestellt: Kalkerde, Baryterde, Strontianerde, Natron, Ammoniumoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Eisenoxyd. (das letztere zu $\frac{3}{4}$ Atom berechnet, um mit den anderen vergleichbar zu sein. Durch besondere Versuche [2]), überzeugte er sich, dass

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 68.

2) Das. p. 92.

die Veränderung in der specifischen Wärme, welche bei der Lösung durch die Verwandlung in ein Kalisalz entsteht, so gering ist, dass sie ganz ausser Acht gelassen werden kann. Wenn bei diesen Versuchen schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, Chlorkalium oder essigsaures Kali gebildet wurde, so hatten diese Lösungen bei dem Concentrationsgrade, welcher durch sie bei den Versuchen entstand, eine specif. Wärme von 0,973, 0,975, 0,971 und 0,971. Im Uebrigen hat er mit vieler Klarheit alle die Neben-Umstände abgehandelt, welche bei Versuchen dieser Art stattfinden und auf das Resultat einwirken, so wie auch die Ursachen, welche es gegenwärtig noch unmöglich machen, zu absoluten Zahlen zu gelangen.

Bestimmung der Wärme-Entwickelungen auf nassem Wege.

Hess [1]) hat eine Methode mitgetheilt, um die Wärme-Entwickelung bei Verbindungen auf nassem Wege zu berechnen, so wie auch die dazu gehörigen Formeln, worüber ich jedoch auf die Abhandlung verweisen muss.

Am Schluss derselben fügt er hinzu, dass, wenn mit Abria (Jahresb. 1846. S. 11) anzunehmen sei, dass wasserfreie Schwefelsäure mit dem ersten Atom Wasser 3 Mal so viel Wärme entwickelt, wie mit dem zweiten, das multiple Wärme-Verhältniss in den Resultaten seiner Versuche über die Wärme-Entwickelung der Schwefelsäure mit Wasser folgender Aufstellung entspricht:

---

1) Poggend. Ann. LXVI, 58.

$\ddot{S} + \dot{H}$	.	247,98
$\dot{H}\,\ddot{S} + \dot{H}$	.	82,66
$\dot{H}^2\ddot{S} + \dot{H}$	.	41,33
$\dot{H}^3\ddot{S} + 3\dot{H}$	..	41,33

also $\ddot{S} + 6\dot{H}$ = 413,3, was 10 Mal 41,33 ist.

Wärme-Entwickelung durch Verbrennung.

Ueber die Entwickelung von Wärme durch Verbrennung sind, wie es scheinen will, sehr vortreffliche Versuche von Grassi [1]) angestellt worden. Die Verbrennung geschah in Sauerstoffgas und die Wärme wurde in dem dasselbe umgebenden Wasser aufgenommen, dessen Temperatur vor und nach den Versuchen bestimmt wurde. Zur Vermeidung des Einflusses der umgebenden Luft auf eine Temperatur-Veränderung, wurde die gewöhnliche Maassregel genommen, dass er dieses Wasser beim Beginn der Versuche eine geringe Anzahl von Graden unter der Temperatur der umgebenden Luft anwandte, und dass er die Verbrennung bis zu einer gleichen Anzahl von Graden über dieser Temperatur fortsetzte.

Wenn Gewicht und Temperatur des Wassers vor und nach dem Versuche bekannt sind, so ist es dann leicht zu berechnen, wie viele Grammen Wasser durch diese Verbrennung um einen Grad erhöht werden können. Die Quantität von Wärme, welche die Temperatur von 1 Gramm Wasser um 1 Grad erhöht, macht dann die Wärme-Einheit (Calorie) in den im Folgenden angegebenen Zahlen aus.

Wasserstoff. Um einen Begriff zu geben, wie

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 170. Daraus im Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 193.

nahe diese Versuche einander kommen können, und also welcher Grad von Genauigkeit dadurch erreicht werden kann, so will ich hier die Resultate der zur Verbrennung des Wasserstoffgases angestellten 9 Versuche anführen. 1 Liter Wasserstoffgas gab bei 0° und bei 0",76 Druck folgende Wärme-Einheiten:

3110,8	3123,5	3124,9
3105,9	3130,7	3101,7
3130,2	3115,6	3137,2

Mittelzahl = 3120,0.

Die beiden letzten Zahlen sind das Maximum und das Minimum, und sie unterscheiden sich nur um 35,5 von der Wärme-Einheit. Man erkennt daraus, dass die Mittelzahl davon eine sehr nahe Approximation zu der richtigen sein muss. 1 Gramm Wasserstoff entwickelt nach dieser Mittelzahl 34666 Wärme-Einheiten.

Kohlenstoff. Es wurde eine sehr scharf geglühte Zuckerkohle angewandt, welche bei 13 Versuchen, von denen das Minimum 7632 und das Maximum 7801 Wärme-Einheiten auf 1 Gr. Kohle entsprach, nach einer Mittelzahl 7714 Wärme-Einheiten gab.

Kohlenoxydgas. Da dieses Gas mit Sauerstoffgas allein nicht mit Sicherheit in fortwährender Verbrennung erhalten werden kann, so wurde ein Gemenge von gleichen Theilen Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas angewandt und das Product von der Verbrennung des Wasserstoffgases abgerechnet. Ein Liter Kohlenoxydgas gab nach einer Mittelzahl von 6 Versuchen 2358 Wärme-Einheiten. Minimum = 2320,8, Maximum = 2391,0.

Berechnet man nun, wie viel Wärme 1 Liter Kohlengas, welches 1,0808 Grammen wiegt, beim Verbrennen zu Kohlensäure entwickelt, so entspricht sie 8337 Wärme-Einheiten. 2 Liter Kohlenoxydgas, welche 1,0808 Gr. Kohle enthalten, entwickeln 4716 Wärme-Einheiten. Der Unterschied = 3621 entspricht also den Wärme-Einheiten, welche die Kohle mehr entwickelt, wenn sie direct von Oxyd in Säure verwandelt wird, und diese Quantitäten stehen zu einander = 1 : 1,3. Aber da die Quantität, welche eigentlich der Bildung von Kohlenoxydgas angehört und das Resultat der Entwickelung von Wärme durch die Verbindung mit Sauerstoff ist, wovon die Wärme abgeht, welche die Kohle in Gasform verwandelt, nicht bis auf die Hälfte der ganzen Wärme steigt, so sieht man leicht den öconomischen Nutzen ein, welcher durch die weitere Verbrennung des in Hohöfen entwickelten Kohlenoxydgases erreicht wird [1]).

---

1) Es verdient bemerkt zu werden, dass die Kohle bei ihrer Verbrennung durch ihre Verwandlung in Gasform eine Quantität Wärme absorbirt, während dagegen bei der Verwandlung des Kohlenoxydgases in Kohlensäuregas, wobei aus 2 Vol. Kohlenoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Kohlensäuregas entstehen, so dass also 3 Vol. auf 2 condensirt werden, eine Entwickelung von Wärme erfolgen muss. Eine sichere Kenntniss des Wärme-Verlustes im ersten Fall und des Wärme-Zuschusses im letzten Falle ist erforderlich, um die richtigen Zahlen für die Vereinigungswärme zu finden. Und Etwas von derselben Art mischt sich in alle Versuche zur directen Bestimmung der Vereinigungswärme ein, wenn der Aggregatzustand des verbrannten Körpers und des Products nicht gleich sind.

Sumpfgas, CH^2. 1 Liter davon gab nach einer Mittelzahl 7945,8 Wärme-Einheiten.

Oelbildendes Gas, *Elaylgas*, CH, gab auf 1 Liter nach einer Mittelzahl 10756 Wärme-Einheiten.

Terpenthinöl $= C^{10}H^{16}$. 1 Gramm davon gab nach einer Mittelzahl 10496, oder 1 Liter Gas davon 68349 Wärme-Einheiten.

Weinalkohol $= C^4H^{12}O^2$. 1 Gramm davon gab nach einer Mittelzahl 6556, und 1 Liter Gas davon 131740 Wärme-Einheiten.

Holzalkohol $= C^2H^8O^2$. 1 Gramm davon gab nach einer Mittelzahl 5839, und 1 Liter Gas davon 8502 Wärme-Einheiten.

Vergleicht man diese Resultate mit den Zahlen, welche durch die Verbrennung der isolirten Grundstoffe erhalten würden, so zeigt es sich, dass die Summe der Wärme-Einheiten bei ihrer Verbrennung höher als bei ihren Verbindungen ausfällt. So hat das Sumpfgas 2457 Wärme-Einheiten weniger entwickelt, als die unverbundenen Bestandtheile, das Elaylgas 3900,4 und das Terpenthinöl 1882 Wärme-Einheiten weniger. Es ist klar, dass die Ursache davon in der vorhergehenden Entwickelung von Wärme gesucht werden muss, welche bei der Vereinigung der Grundstoffe stattfindet.

Versuche von sehr ähnlicher Beschaffenheit sind auch von Favre und Silbermann[1]) ausgeführt, aber noch nicht beschrieben worden. Aus der vorläufigen Nachricht davon mögen die Resultate der Versuche mit verschiedenen Koh-

---

1) L'Institut, Nr. 596. p. 191. und Nr. 617. p. 374.

lenarten angeführt werden: Diamant = 7770 — 7879 Wärme-Einheiten; natürlicher Graphit = 7789 — 7827; Hohofen-Graphit = 7736 — 7791; verkohlte Steinkohle = 8037 — 8058; Zuckerkohle = 8035 — 8039, und Kohle von einem Glutfeuer = 8715 — 8763.

Man sieht, dass Grassi's Versuche mit der Zuckerkohle ganz mit denen des letzteren mit dem Diamant übereinstimmen.

Wenn die Arbeit vollständig bekannt gemacht sein wird, so werde ich wohl wieder darauf zurückkommen.

Wärme-Absorption beim Auflösen von Salz in Wasser.

Person [1]) hat auf ein eigenthümliches Verhalten aufmerksam gemacht, welches darin besteht, dass 1 Gramm Kochsalz, wenn es in 50 Grammen Wasser aufgelöst wird, 22 Wärme-Einheiten absorbirt, während 4 Gr. Kochsalz beim Auflösen in derselben Quantität Wasser nur 10 Wärme-Einheiten absorbiren. Löst man 1 Gr. Kochsalz in einer Lösung von demselben auf, welche bereits $\frac{1}{6}$ Salz enthält, so werden nur 3 Wärme-Einheiten aufgenommen. Hieraus folgt, dass beim Verdünnen einer Lösung von Kochsalz mit mehr Wasser Wärme verschwinden muss, und dieses findet auch wirklich statt. Lösungen von Chlorcalcium entwickeln dagegen immer Wärme, wenn man sie verdünnt.

Erlöschen der chemischen Vereinigungskraft bei einer gewissen sehr niedrigen Temperatur.

Schrötter [2]) hat angeführt, dass bei den niedrigen Temperaturen, welche mit Aether und fester Kohlensäure erhalten werden können, z. B. — 90° bis — 100°, die chemische Vereinigungs-

---

1) Poggend. Ann. XLV, 432.
2) Compt. rend. XX, 193.

kraft aufhört wirksam zu sein. Das flüssige Chlor wirkt nicht auf bis zu dieser Temperatur abgekühlten Phosphor oder Antimon; pyrophorisches (d. h. durch Wasserstoffgas in einer nicht bis zum Glühen steigenden Temperatur reducirtes) Eisen vereinigt sich nicht mit Sauerstoffgas, und Platinschwamm hat seine Wirkung auf ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verloren. Kalium ist ohne Wirkung auf flüssiges Stickoxydul.

Dumas[1]), welcher diese Versuche wiederholte, bemerkt, dass sie gefahrvoll zu bewerkstelligen seien, weil sich der Phosphor, wenn man ihn auf ein so abgekühltes Chlor bringt, mit Explosion entzündet, und auch pulverisirtes Antimon entzündet wird, wiewohl vorher abgekühltes Antimon unangegriffen bleibt, so dass das Chlor davon abdunsten kann; wogegen es sich gezeigt hat, dass Schrötter's Versuche völlig richtig sind, wenn man beide Körper vor der Berührung bis zu dieser niedrigeren Temperatur abgekühlt hat.

Mareska[2]) hat auf seine älteren Versuche aufmerksam gemacht, durch welche er zeigte, dass Schwefelsäure von 1,83 specif. Gewicht, welche sich bei jener niedrigen Temperatur noch breiförmig erhält, das Vermögen verloren hat, Lacmuspapier zu röthen, Kohlensäure aus kohlensaurem Kali, und Wasser aus Kalihydrat auszutreiben, und dass sich Kalium nicht mehr mit Chlor ver-

---

1) Compt. rend. XX, 293.

2) Bullet. de l'Acad. r. des Sc. et belles lettres à Bruxelles. XII, P. I, 225.

einigt. Diese Resultate sind von ausserordentlich grosser theoretischer Wichtigkeit.

Gase., Bestimmung ihres specifischen Gewichts.

Regnault[1]) hat eine vollständige Abhandlung über die Vorsichtsregeln mitgetheilt, welche bei einer sicheren Bestimmung des specif. Gewichts der Gase beobachtet werden müssen. Ich kann hier nur den Leser auf die wichtige Arbeit aufmerksam machen, indem die Einzelheiten ausser den Grenzen dieses Berichts liegen.

Eine der Vorsichtsregeln, welche von Regnault angewandt und empfohlen worden ist, besteht darin, dass man anstatt des Gegengewichts für die Glaskugel, welche an dem einen Arme der Wage das Gas enthält, an dem anderen Arme eine gleichgrosse und gleich schwer gemachte Glaskugel anwendet. Dumas erinnerte dabei in der Franz. Academie der Wissenschaften, dass diese Entdeckung von ihm sei, dass aber Regnault die Ehre gebühre, dieselbe zuerst angewandt zu haben, was mich zu der Bemerkung veranlasst, dass ich dieselbe Vorsichtsregel, gerade so wie sie von Regnault 1845 vorgeschrieben wird, von Herrn Baron Wrede und von A. F. Svanberg bei den Gaswägungs-Versuchen angewandt gesehen habe, deren Resultate im Jahresberichte 1843, S. 72 angegeben wurden.

Regnault hat das Gewicht der Luft bestimmt und damit das des Stickgases, Wasserstoffgases, Sauerstoffgases und Kohlensäuregases verglichen.

Das specif. Gewicht des *Stickgases* wurde nach

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 211. Daraus in Poggend. Ann. LXV, 395.

einer Mittelzahl von 7 Wägungen = 0,9713 gefunden. Maximum = 0,97155; Minimum = 0,97108.

Das *Wasserstoffgas* hat als Mittelzahl von 3 Wägungen = 0,06926. Maximum = 0,06932; Minimum = 0,06923.

Das *Sauerstoffgas* hat als Mittelzahl von 4 Wägungen = 1,10563. Maximum = 1,10565; Minimum = 1,10525.

Das *Kohlensäuregas* hat als Mittelzahl von 5 Wägungen = 1,52901. Maximum = 1,52915; Minimum = 1,52900.

Die Versuche wiesen aus, dass das Kohlensäuregas nicht dem Mariottischen Gesetze folgt, wie dies auch schon bekannt ist, und dass, wenn der Ausdehnungs-Coefficient der Luft = 0,003663 ist (Vgl. Jahresb. 1843, S. 25), der des Kohlensäuregases durch 0,0037099 ausgedrückt wird.

Berechnet man nach Regnault's specif. Gewichten für Wasserstoffgas, Stickgas und Sauerstoffgas die Atomgewichte für Wasserstoff und Stickstoff, so fallen beide, besonders das für Stickstoff, ein wenig höher aus, als sie es nach den zuverlässigsten Atomgewichts-Bestimmungen sind. Es ist allerdings sehr möglich, dass dies von einem kleinen Fehler bei der einen oder anderen Bestimmung abhängen kann, aber es ist auch möglich, dass der Luftdruck auf alle Gase, gleichwie auf das Kohlensäuregas, einen Einfluss hat, wiewohl auf die beständigen Gase in einem so geringen Grade, dass das Mariottische Gesetz dabei scheinbar Stand hält, aber dass er sich doch in dem Unterschiede zwischen dem gefundenen specif. Gewichte und dem nach dem Atomgewichte berechneten ausdrückt. Genaue Wägungen des

Stickoxydulgases bei verschiedenem Druck dürften darüber Aufklärung geben können.

Effusion und Transpiration der Gase.

Graham [1]) hat die Eigenschaft der Gase studirt, sich durch poröse Körper mitzutheilen, ein Phänomen, welches der Endosmose und Exosmose bei flüssigen Stoffen entspricht. Um es von der Eigenschaft, sich frei zu einem gleichförmigen Gemenge in einander zu verbreiten, von der *Diffusion* der Gase zu unterscheiden, nennt er ihre Mittheilung durch Häute und poröse Körper *Effusion* [2]). Wenn sich auf der einen Seite eines solchen porösen Körpers ein Gas befindet und auf der andern Seite ein luftleerer Raum, so nennt er dies Transpiration.

Er hat die relative Schnelligkeit bestimmt, mit welcher die Effusion verschiedener Gase stattfindet, und er hat gefunden, dass, wenn die der Luft = 1,000 angenommen wird, sie für das reine Sauerstoffgas = 0,9500, für Kohlensäuregas = 0,812, für Kohlenwasserstoffgas (welches? ist nicht angegeben) = 0,1322 und für Wasserstoffgas = 3,613 ist.

Zur Bestimmung der Transpiration wandte er zwei Glasglocken mit Tubulus an; der Tubulus der einen war mit Gyps ausgefüllt und die Oeffnung der anderen luftdicht auf den oberen Theil der ersteren geschliffen. Wenn die untere Glocke mit dem Gypsstöpsel mit Gas gefüllt und die obere mit einer Luftpumpe luftleer gemacht wurde, so wies das raschere oder langsamere Steigen der

---

1) Chemic. Gaz. No. 67, p. 334.

2) Diese Benennung scheint weit richtiger *Transfusion* genannt werden zu müssen.

Barometer-Probe die ungleiche Schnelligkeit aus, womit die Transpiration geschah. Die Luft transpirirte rascher als Sauerstoffgas, Wasserstoffgas 1½ Mal so rasch als Sauerstoffgas, und Kohlensäuregas, selbst wenn die obere Glocke nicht leer war, sondern nur verdünnte Luft enthielt, rascher als Sauerstoffgas und atmosphärische Luft.

Condensirung der Gase. Im vorigen Jahresberichte, S. 22, führte ich die Resultate verschiedener Versuche von Faraday zur Condensirung von Gasen durch gleichzeitige Abkühlung und Druck an. Diese Versuche sind nun von ihm ausführlich beschrieben worden [1], aber ich muss in Betreff der gut und genau beschriebenen Ausführung derselben, auf die Abhandlung verweisen, aus der ich nur noch das Eine und Andere dem am angeführten Orte bereits Mitgetheilten hinzufügen will.

Um die Kälte-hervorbringende Kraft der festen Kohlensäure zu vermehren, brachte er das Gemenge derselben mit Aether bei seinen Versuchen in einen luftleeren Raum. Die Temperatur wurde mit einem Alkohol-Thermometer bestimmt. Der Alkohol erstarrte, wie bekannt ist, nicht, aber er wurde zähe und dickflüssig. Er war unter 0° mit eben so grossen Graden graduirt worden, als die, welche nach Versuchen über 0° daran bestimmt worden waren. In dem Gemenge von Aether und fester Kohlensäure stand es beim gewöhnlichen Luftdruck auf —76°,668 Centigraden (— 106° F.). Wurde das Gemenge unter die Glocke einer Luftpumpe gesetzt und diese so rasch wie möglich luftleer gemacht, so fiel es auf —110°

1) Ann. de Ch. et de Ph. XV. 257 u. 232.

Centigr. (— 166 F.), und bei diesem Kältegrade war die Flüchtigkeit der Kohlensäure so vermindert worden, dass in dem Recipienten nur $\frac{1}{24}$ Atmosphären-Druck gefunden wurde. Das äussere Barometer gab 29,4 Engl. Zoll an, während dagegen das in der Luftpumpe nur 1,2 zeigte. Die Kohlensäure war dabei nicht flüchtiger als Wasser bei + 65°,5 oder als wasserfreier Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und Druck.

Da der Alkohol bei diesen niedrigen Temperaturen sehr zähflüssig wird, so können die Angaben des Thermometers keine grosse Zuverlässigkeit bekommen, denn wenn er auf der Innenseite des Rohrs einen Ueberzug zurücklässt, so kann die sich zeigende Gradzahl um 3—4 Grade unrichtig werden. Faraday gibt folgende, dem Druck entsprechende Temperaturen in Engl. Zollen und Fahrenheit'schen Graden an:

Druck vermindert um	Thermometergrade des Bades.
1 Zoll.	— 106°
10	112,5
20	121
22	125
24	131
26	139
27	146
28	160
28,2.	166

Jodwasserstoffsäure erstarrt bei — 50° und übt dann nicht einen Atmosphären-Druck aus. Einen halben Grad darüber schmilzt sie und dann übt sie einen Druck von ungefähr 1 Atmosphäre aus. Sie greift Kupfer, Messing, Quecksilber und die Kitte heftig an.

Bromwasserstoffsäure wird bei — 72½ oder vielleicht etwas darunter condensirt und sie übt dann nicht 1 Atmosphären-Druck aus. In einer viel niedrigeren Temperatur erstarrt sie, und behält dann ihre feste Form, bis die Temperatur — 86°,67 erreicht hat.

Kieselsuperfluorid erfordert bei — 105°,5 den Druck von 9 Atmosphären, um condensirt zu werden, aber es erstarrt nicht. Im zugeschmolzenen Rohre verwandelt es sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder in Gas, aber es wird daraus zu einer flüssigen Form durch den Druck von ungefähr 30 Atmosphären condensirt, welchen das Gas ausübt, wenn man das Rohr in ein Bad von Kochsalz und Schnee einlegt.

Phosphorwasserstoffgas wird durch starken Druck und in einem Bad unter der Luftpumpe zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit condensirt, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und welche, wenn sich der Druck verminderte, sogleich wieder Gasform annahm. Einmal condensirt kann es in den höheren Kältegraden die flüssige Form unter einem Druck von 2 oder 3 Atmosphären behalten. Die Schwierigkeit seiner anfänglichen Condensation scheint in einer Einmengung von Wasserstoffgas, welches gewöhnlich bei seiner Bereitung gebildet wird, begründet zu sein.

Borsuperfluorid wird unter starkem Druck und bei — 110° zu einem farblosen dünnflüssigen Liquidum condensirt, zeigt aber keine Merkmahle von Erstarren. Sobald die Temperatur steigt oder der Druck abnimmt, geht es sogleich in Gas über. Es ist so leichtflüssig, wie warmer Aether.

Salzsäure konnte nach dem Condensiren zu einem Liquidum nicht in eine feste Form gebracht werden. Bei — 72° übt sie einen Druck von 1,8 Atmosphären aus, welcher bei 0° auf 26,2 steigt.

Schweflige Säure krystallisirt bei — 76°, und wenn dies langsam geschieht, so erhält man, wenn noch nicht Alles fest geworden ist, durchsichtige und regelmässige Krystalle, welche schwerer als die flüssige Säure sind.

Schwefelwasserstoff schiesst bei — 85°,6 in Krystallen an, welche einer Krystallisation von Kochsalz oder Salmiak ähnlich aussehen. Der feste Schwefelwasserstoff ist schwerer als der flüssige. Er übt etwas weniger als 1,8 Atmosphären-Druck aus, und die flüssige Säure erstarrt nicht durch ihre Abdunstung in der Luft, wie die Kohlensäure.

Kohlensäure erstarrt, schmilzt zwischen — 56°,5 und — 57°,5, und übt dann einen Druck von $5\frac{1}{8}$ Atmosphären aus.

Chloroxyd schiesst in orangerothen, harten Krystallen an, im Ansehen sehr ähnlich denen von zweifach-chromsauren Kali. Es schmilzt bei — 76° und der geschmolzene Theil schwimmt oben auf den Krystallen. In fester Form verdunstet es so wenig, dass das Gas darüber in dem Rohre nicht sichtbar gefärbt wird. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass es nur einen sehr geringen Druck ausübt. Faraday bemerkt, dass es, einmal geschmolzen, sich nicht wieder bei der Temperatur zum Krystallisiren bringen lässt, worin es zuerst anschoss, aber dass es bei der Berührung mit einem Platindraht sogleich anfängt von diesem aus zu krystallisiren.

Stickoxydul krystallisirt bei ungefähr — 100° in farblosen Krystallen (S. Natterer's Angabe im vorigen Jahresberichte, S. 55), und der Druck, welchen es dann ausübt, ist geringer als 1 Atmosphäre.

Cyan erstarrt leicht zu klaren und durchsichtigen Krystallen, welche bei — 34°,44 schmelzen. Das flüssige Cyan ist leichter als Wasser, und das specif. Gewicht davon ist ungefähr = 0,866.

Ammoniak krystallisirt, ist dann durchsichtig, und schmilzt bei — 75°. Die Krystalle sind leichter als das flüssige. Das specif. Gewicht derselben, berechnet nach dem Vol.-Gas, welches davon hervorgebracht wird, ist = 0,731.

Arsenikwasserstoff condensirt sich zu einem Liquidum, welches nicht bei — 110° erstarrt. Bei — 60° übt es einen Druck von 0,94, aber bei 0° einen Druck von 9 Atmosphären aus.

Folgende Gase konnten nicht bei — 110° und bei dem für jedes hinzugefügten Druck condensirt werden:

Wasserstoffgas	27
Sauerstoffgas	27
Stickgas	50
Stickoxyd	50
Kohlenoxyd	40
Leuchtgas von Steinkohlen	32

Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass in denselben Apparat, in welchem Stickgas und Stickoxydgas mit einem Druck von 50 Atmosphären eingepresst werden konnten, dieser bei Wasserstoffgas nicht stärker als bis zu 27 Atm.-Dr. gebracht werden konnte, was Faraday dem grossen

Transpirations - Vermögen des Wasserstoffgases durch die Verkittung zuschreibt.

Faraday hält es für wenig zweifelhaft, dass sich auch diese condensiren lassen werden, wenn einmal ein noch höherer Druck und noch niedrigere Wärmegrade hervorgebracht werden können.

Pelouze [1]) hat einige Versuche zur genaueren Bestimmung der Atomgewichte von einigen Grundstoffen ausgeführt. Atomgewichts-Bestimmungen.

Phosphor. Um 100 Theile Silber aus seiner Auflösung in Salpetersäure auszufällen, waren 42,74 Th. Phosphorsuperchlorür, PCl^3, erforderlich. Das Aequivalentgewicht des Phosphors ist demnach = 400,3. Da aber hierbei phosphorige Säure gebildet wird, die auf das Silber einwirken kann, so hielt er diese Zahl nicht für völlig zuverlässig. Er hatte noch keine Versuche gemacht, das Superchlorid anzuwenden.

Arsenik. Es wurde Arseniksuperchlorür über Quecksilber rectificirt, um es von allem überschüssigen Chlor zu befreien. Sein Siedepunkt war zwischen + 134° und + 135°. Dann wurde es auf ähnliche Weise, wie das Phosphorsuperchlorür zersetzt und gab das Aequivalentgewicht des Arseniks = 937,1, 937,4 und 937,9.

Kiesel. Chlorkiesel, auf ähnliche Weise durch ein bestimmtes Gewicht von aufgelöstem Silber zersetzt und der verbrauchte Chlorkiesel bestimmt, gab bei 2 Versuchen das Atomgewicht = 266,01 und 267,00. Pelouze nimmt jedoch an, dass die Kieselsäure nur 1 Atom Sauer-

1) Compt. rend. XX, 1047.

stoff enthält, und berechnet demnach das Atomgewicht zu 88,915.

Strontium gab auf ähnliche Weise bei 2 Versuchen als Atomgewicht = 548,12 und 548,92.

Barium gab bei 3 Versuchen: 857,94, 857,94 und 858,16.

Natrium gab nach einer Mittelzahl von 8 Versuchen = 287,17, und

Kalium = 489,30.

Untersuchungen dieser Art sind von sehr grosser Wichtigkeit. Nicht weil ich glaube, dass Pelouze sicherer zu völlig richtigen Zahlen gekommen sei, als Marignac durch seine Versuche, sondern weil sie zeigen, dass wenn man der richtigen Zahl bis zu einem gewissen Grade nahe gekommen ist, es für die Gegenwart unmöglich wird, in der Genauigkeit weiter zu gehen, und Diejenigen, welche sich mit genauen Forschungen in dieser Beziehung beschäftigt haben, erhalten stets geringe Schwankungen in ihren Resultaten, ohne dass es möglich wird zu entscheiden, was der Wahrheit am nächsten kommt, und ohne dass das Resultat des Einen vorzugsweise vor dem des Anderen angenommen werden kann. Glücklicherweise ist es dann für den gegenwärtigen Bedarf der Wissenschaft gleichgültig, welche von den wenig variirenden Zahlen gewählt wird, wenn man sich dann nur immer derselben Zahl bedient. Die von Pelouze angewandte Methode zur Bestimmung der Atomgewichte des Phosphors, Arseniks und Kiesels ist ohne Zweifel derjenigen weit vorzuziehen, nach welcher die Atomgewichte derselben vorher bestimmt worden sind, aber sie bedarf doch noch einer grösseren Anzahl von Wiederholungen,

um richtig entscheidend zu werden, indem z. B. die beiden für den Kiesel gefundenen Zahlen um eine ganze Einheit in der dritten Zahl von einander abweichen, eine Abweichung die zu gross ist, und die näher gebracht werden muss.

Gerhardt[1]) hat zur Unterstützung der Hypothese, dass die Atomgewichte der Grundstoffe Multipla mit ganzen Zahlen von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs seien, darzulegen gesucht, dass das Atomgewicht des Chlors, welches eine am stärksten in die Augen fallende Ausnahme davon macht, bei allen zur Bestimmung seines Aequivalentgewichts vorher ausgeführten Versuchen falsch ausgefallen sei. Dies hat er dadurch zu zeigen sich bemüht, dass bei den Versuchen durch Zersetzung des chlorsauren Kali's in Chlorkalium und in Sauerstoffgas ein wenig von dem Chlorkalium in Gestalt eines Rauchs dem Sauerstoffgase mitfolge, und dass daher der Rückstand zu geringe ausfalle. Aber bei allen vor ihm ausgeführten Versuchen dieser Art hat man diesen Fehler zu umgehen gesucht. Er suchte ihn dadurch zu vermeiden, dass er das Gas durch ein U förmiges Rohr, welches feuchte Baumwolle enthielt, und dann durch ein zweites Rohr leitete, welches in Schwefelsäure eingetauchte Stücke von Bimstein enthielt, und auf diese Weise bekam er von dem chlorsauren Kali einen Rückstand = 60,947 bis 60,952 Procent, wonach sich das Atomgewicht des Chlors zu $12,5 \times 36 = 450$ berechnen lässt.

Zu den stärkeren Seiten dieses Chemikers ge-

1) Chem. Gaz. No. 78. p. 38.

hören weder Genauigkeit in der Ausführung der Versuche, noch Zuverlässigkeit in den Angaben, und noch weniger eine gründliche Beurtheilung der Resultate. Man sieht dies sogleich daraus ein, dass der Rauch, welcher dem Gase im Anfange des Versuchs, wenn das Salz geschmolzen ist, folgt, nicht Chlorkalium ist, sondern chlorsaures Kali, so dass sich, wenn dieses chlorsaure Kali nicht auch zersetzt wird, der Versuch nicht berechnen lässt, so wie auch daraus, dass er glaubt, die Prout'sche Hypothese durch die Rectification des Aequivalentgewichts des Chlors zu geraden Multipla von dem des Wasserstoffs gerettet zu haben, ohne zu bemerken, dass sich gerade dadurch das des Silbers, welches sich ihr nach dem früher bestimmten Aequivalentgewicht des Chlors nähert, durch das von Gerhardt für dieses gefundene davon entfernt.

Wer einen Fehler in dem Aequivalentgewichte des Chlors beweisen will, muss einen anderen Ausweg anwenden, und es durch die Verbindung des Chlors mit einem Metall bestimmen, dessen Atomgewicht aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff sicher bekannt geworden ist. Erhält man dann einen Fehler von fast 7 Einheiten in der 3ten Zahl, so kann dieser etwas zu bedeuten haben, wenn derjenige, welcher die Versuche macht, einer von denen ist, auf die man sich verlassen kann.

Verhandlungen über Atomvolume.

Ich erwähnte in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte der Untersuchungen zur Bestimmung des Volumens der Atome der Grundstoffe so wohl in freiem als auch im verbundenen Zustande, in welchen sie nicht gleich sind. Dieser Gegenstand ist von grosser theoretischer Wich-

tigkeit. Die Ursache des Umstandes, dass das Atomvolum im freien Zustande sich stets grösser zeigt, als wenn es in seinen Verbindungen bestimmt wird, liegt offenbar darin, dass ein fester Grundstoff im freien Zustande ein Aggregat von einfachen Atomen ist, unter sich verbunden durch die Zusammenhangskraft (Cohaesion), und in Entfernungen von einander, welche von dem Grade der Zusammenhangskraft, von der geometrischen Anordnung in ihrer Aneinanderlagerung (Krystallisation) und endlich von der Temperatur abhängen. Dass die Zusammenhangskraft bei einer gleichen Temperatur ungleich auf die Grundstoffe einwirke, lehrt uns die Erfahrung, und daraus können wir schliessen, dass die Entfernungen zwischen den Atomen in festen Grundstoffen verschieden sein müssen, dass also aus dem Volum des Aggregats nicht auf das Volum eines jeden Atoms, wovon es ausgemacht wird, geschlossen werden kann.

Wenn sich die Grundstoffe durch chemische Vereinigungskraft vereinigen und dadurch ein fester Körper entsteht, so verändert sich das Verhalten, und es kommt eine neue Kraft hinzu, welche, so weit es jetzt vermuthet werden kann, die Grundstoffe vereinigt, entweder in völliger Berührung oder in unendlich kleineren Entfernungen, zu neuen zusammengesetzten Atomen, die durch die Zusammenhangskraft zusammen gehalten werden, mit allen den Ungleichheiten in der Entfernung, welche durch einfache Zusammenhangskraft, durch die geometrischen Formen und durch die Temperatur, wie sie bei den festen Grundstoffen vorkommen, bestimmt werden.

Esi st also klar, dass wenn man das Volum von dem Atom eines Grundstoffs, welches vermuthlich sowohl im abgeschiedenen als auch im gebundenen Zustande unveränderlich ist, bestimmen will, man es mit mehreren, ihrem Werth nach nicht bestimmbaren Factoren zu thun bekommt, von denen doch das berechnete Resultat der Untersuchung abhängt. Man darf sich also nicht verwundern, wenn verschiedene Forscher dabei zu ungleichen Ansichten gelangen. Dessen ungeachtet haben alle Untersuchungen in dieser Beziehung vielen Werth, und wir müssen hoffen, dass wir zuletzt, wenn auch vielleicht langsam, zu einer approximativ richtigen Kenntniss kommen können.

Ich habe diese Bemerkungen vorangeschickt, um einen Grund anzugeben, warum ich hier keinen ausführlichen Bericht über die in dieser Beziehung ausgeführten Versuche erstatte, sondern im Ganzen nur auf die Arbeiten darüber verweise.

Avogadro [1]) hat darüber eine sehr lesenswerthe Abhandlung mitgetheilt. Er geht sogleich von der Bemerkung aus, dass in Betreff des Volums der Atome der Grundstoffe nichts aus den Molekular-Volumen, d. h. der Anhäufung von Atomen eines Grundstoffes, welche die feste oder flüssige Form desselben bildet, geschlossen werden kann, sondern dass die Atomvolumina in Verbindungen gesucht werden müssen. Das Resultat von seinen Forschungen darüber geht darauf hinaus zu zeigen, dass das Atomvolum, so

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 330.

wie es in den Verbindungen vorkommt, und welches er *Nombre affinitaire* nennt, bei den verschiedenen Grundstoffen verschieden, dass es bei dem Sauerstoff oder dem elektronegativsten Grundstoff am geringsten, und dann bis zu Kalium und Natrium, oder den elektropositivsten Körpern steigt und am grössten ist. Wenn das vom Sauerstoff zu 1,0 angenommen wird, so ist es bei diesen letzteren ein wenig über 6,0. Aber die Atomgewichte dieser letzteren sind, zum Vortheil für diese Bestimmung, herabgesetzt worden; das des Natriums auf ½ und das des Kaliums auf ¼ von dem, für sie bisher angenommenen. Auf der Liste dieser Bestimmungen kommen grosse Sonderbarkeiten vor, z. B. ist das Atomvolum des Kohlenstoffs = 4,06, des Phosphors = 4,44, des Goldes = 4,07, des Arseniks = 5,06.

H. Kopp, dessen Arbeiten über diesen Gegenstand sich auszeichnen durch Genauigkeit in den Bestimmungen, Scharfsinn in der Beurtheilung und durch strenge Aufmerksamkeit auf Alles, was gegen die Schlüsse, wozu die Versuche, von einer Seite betrachtet, zu führen scheinen, hat einen Ueberblick von seinen vielen Arbeiten über diesen Gegenstand, von denen die meisten in mehreren dieser Jahresberichte angezeigt worden sind, mitgetheilt 1), und ich empfehle diese wichtige Abhandlung der Aufmerksamkeit des Lesers ganz besonders.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 24, eine Arbeit von Kopp an, in welcher er den Zusammenhang der chemischen Constitution und

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXIV, 1—89.

des Atomgewichts der Körper mit dem specif. Gewicht und dem Siedepunkte derselben darzulegen suchte. Andere Forscher über diesen Gegenstand, die aber andere Ansichten hegen, besonders Schröder und Löwig, haben die von Kopp zur Unterstützung angewandten Beispiele vom Siedepunkte als weniger zuverlässig angesehen. Dies hat Kopp[1]) zu neuen Betrachtungen über die Unregelmässigkeit des Siedepunkts und über die Ursachen, welche dazu beitragen, veranlasst, und er hat dabei gezeigt, wie schwierig es ist, sich auf die Bestimmungen der Siedepunkte von verschiedenen Personen zu verlassen, weil diese selten oder niemals diese Ursachen der Unregelmässigkeiten in Erwägung gezogen haben. Aus Kopp's Ansicht folgt, dass isomerische Körper von verschiedener rationeller Zusammensetzung gleiche Siedepunkte haben müssen, also: essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd, welche beide die empirische Formel $= C^6H^{12}O^4$ haben; ameisensaures Amyloxyd und valeriansaures Methyloxyd, welche beide der empirischen Formel $C^{14}H^{28}O^4$ entsprechen. Bei den hierüber angestellten Versuchen mit selbst bereiteten und im möglichsten Grade reinen Stoffen wurde einerlei Gefäss angewandt, zur Erleichterung des Siedens dasselbe feste Pulver eingelegt, und dasselbe Thermometer eingesenkt, so dass alle Versuche völlig vergleichbar wurden. Es zeigte sich dann, dass *ameisensaures Aethyloxyd*, von 0,9188 specif. Gewicht bei + 17° unter einem Luftdruck von 332‴,5, seinen Siede-

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LV, 166.

punkt bei + 55°,3 hatte. *Essigsaures Methyloxyd*, welches sehr schwierig von fremden Einmengungen rein zu bekommen war, hatte 0,919 specif. Gewicht bei + 22°, und siedete unter einem Luftdruck von 335''',5 bei + 55°,7.

Ameisensaures Amyloxyd, welches schwierig im gleichförmigen Sieden zu erhalten war, indem es sehr leicht in Stossen kam, wobei das Thermometer über den Siedepunkt stieg und nach dem Stossen sank, siedete unter einem Luftdruck von 331''',8 bei + 116°.

Valeriansaures Methyloxyd, von 0,8806 specif. Gewicht bei + 16° siedete unter einem Luftdruck von 334''',9 bei + 115°.

Essigsaures Amyloxyd von 0,8572 specif. Gewicht bei + 21° siedete unter einem Luftdruck von 332''',2 bei + 133°,3 und

Valeriansaures Aethyloxyd von 0,8659 specif. Gewicht bei + 16 siedete unter einem Luftdruck von 234''',1 bei + 133°,2.

Diese Versuche stimmen also so nahe, als man erwarten kann, mit der theoretischen Ansicht überein. Mit dieser Ansicht stimmt auch überein, dass wenn der Siedepunkt einer gewissen Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gegeben ist, der Siedepunkt für jedes in die Verbindung eintretende C^2H^2 um + 19° steigt. Wenn man mit $C^2H^2O^3 + \dot{H} = C^2H^4O^4$, d. h. mit wasserhaltiger Ameisensäure, deren Siedepunkt + 99° ist, anfängt, so erhält man die Siedepunkte für Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, welche einen Zuschuss von 1,3 und 4 von C^2H^2 enthalten, wenn man 1,3 und 4 Mal 19 hinzufügt. Die angeführten Siedepunkte nach

Versuchen von Anderen stimmen zwar nicht völlig, aber doch ziemlich mit der Annahme überein. Es werden noch mehrere andere Versuche in diesen Beziehung angeführt.

Aber er hat auch nicht verschwiegen, was nicht damit übereinstimmt. Aus demselben Grunde musste der Siedepunkt des Holzalkohols, wenn der des Weinalkohols nach Kopp's Versuchen bei einem Luftdruck von 333''',4 = + 78°,8 ist, 19° niedriger oder + 59°,8 sein, und in der That gibt ihn Kane zu + 60° an; aber als Kopp nach den von Kane angegebenen Vorschriften Holzalkohol bereitete und die Zusammensetzung desselben bei der Analyse mit der dafür angegebenen übereinstimmend fand, zeigte derselbe unter einem Luftdruck von 333''',4 einen Siedepunkt von + 66°. Ein weniger reiner Holzalkohol, welcher bei + 59°,7 siedete, zeigte bei den Analysen einen grösseren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, als dem Holzalkohol zukommt.

Der Amylalkohol (das Kartoffelfuselöl), welcher $3C^2H^4$ mehr als der Weinalkohol enthält, siedete unter 333''' Luftdruck bei + 133°, während, wenn man zu + 70°,8 19 × 3 hinzufügt, + 135°,5 erhalten wird. In Betreff dieser nahen Approximationen, ohne jedoch völlige Uebereinstimmungen zu sein, wiederhole ich hier die Bemerkungen, welche ich im vorigen Jahresberichte, S. 26, anführte.

Löwig[1]) hat eine Abhandlung über den Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Atomvo-

1) Poggend. Ann. LXIV, 209. 515.

lum von flüssigen organischen Verbindungen mitgetheilt, welche viele ihm eigenthümliche Ansichten über diesen Gegenstand enthält.

Schröder [1]) hat seine hierher gehörigen Betrachtungen fortgesetzt, im Streit mit Kopp, welcher [2]) seine Bemerkungen beantwortet.

Gerhardt [3]) hat einige Forschungen über die Ungleichheit des Siedepunkts sauerstofffreier Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff mitgetheilt, woraus hervorgeht, dass ein Zuschuss von Wasserstoff-Aequivalenten den Siedepunkt erniedrigt und ein Zuschuss von Kohlenstoff denselben erhöht, so wie dies aus der ungleichen Flüchtigkeit dieser Grundstoffe folgen muss. Er suchte auch zu bestimmen, um wie viel sich der Siedepunkt für jedes Aequivalent dieser Grundstoffe erniedrigt oder erhöht.

Durch tabellarisch aufgestellte Beispiele von früher bestimmten Siedepunkten ist er zu dem Versuchs-Resultat gelangt, dass jedes Aequivalent Wasserstoff den Siedepunkt um 5°,7 erniedrigt. Bei einigen von diesen Vergleichungen, wo er die Siedepunkte selbst bestimmte, zeigte sich jedoch der Unterschied grösser, nämlich zwischen den Siedepunkten von Cymen und Terpenthinöl bis zu 7°,5. Bei der zweiten Vergleichung, betreffend die Erhöhung des Siedepunkts durch Kohlenstoff, fand er bei 5 Beispielen die Erhöhung des Siedepunkts durch 1 Atom Kohlenstoff von 27,06 bis 36° va-

---

1) Poggend. Ann. LXIV, 367.
2) Das. LXV, 107.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 107.

rührend. Aber da alles dieses nur Approximationen sein können, so glaubt er, dass Abweichungen von mehr als $\frac{1}{4}$ in den gefundenen Werthen nichts bedeuten, und er zieht aus allem diesen den Schluss, dass ein Aequivalent Wasserstoff den Siedepunkt um 7°,5 erniedrigt und dass 1 Atom Kohlenstoff ihn um 35°,5 erhöht. Wenn sich manche Leser darüber wundern, dass Schlüsse aus so wenig übereinstimmenden Vergleichungen gezogen werden können, so kann ich darauf nichts anderes antworten, als dass dies Gerhardt's Weise ist.

Plaifair und Joule[1]) haben eine grosse Anzahl von Versuchen über Atomvolumen und specifisches Gewicht mitgetheilt. Ihre Absicht dabei war, das Atomvolum der Körper im aufgelösten Zustande zu bestimmen, verglichen mit ihrem Volum in fester Form. Die Versuche geschahen in einem kleinen Instrumente, ähnlich einem Thermometer, versehen mit einem Tubulus an der einen Seite der Kugel, und an dem Rohre so graduirt, dass jeder Grad 1 Gran Wasser und 9 Grade als 1 Aequivalent Wasser bei + 15°,56 oder 60° F. entsprechend angenommen wurde. Das Salz wurde zuerst eingewogen und darauf das Wasser. Dann wurde der Tubulus verschlossen, das Salz auflösen gelassen und das Volum der Auflösung bei der bestimmten Temperatur mittelst der Abtheilungen an dem Rohre gemessen. Das Volum des Wassers war aus dem Gewichte bekannt, und dadurch wurde das davon abweichende Volum der Salzlösung an dem des

1) Phil. Mag. XXVII, 458.

darin aufgelösten Salze gemessen. Dasselbe Instrument wurde auch zur Bestimmung des specif. Gewichts angewandt. Man goss entweder eine gesättigte Lösung von dem Körper, dessen specif. Gewicht bestimmt werden sollte, oder eine Flüssigkeit, von welcher derselbe nicht aufgelöst wurde, z. B. Terpenthinöl oder Quecksilber, in das Instrument, brachte dann das gewogene Salz hinein, und bestimmte die Volum-Vermehrung. Dies geschieht sehr rasch und man kann demnach in kurzer Zeit eine sehr grosse Anzahl von Bestimmungen der specifischen Gewichte machen. Man sieht daraus, dass hier die wissenschaftliche Forschung auf einen Fabrikfuss gesetzt wurde, um Zeit und Mühe zu sparen, und um viel auszurichten. Ohne das Streben nach einer solchen Ersparung tadeln zu wollen, bemerke ich jedoch, dass man in dieser Art von Forschung am richtigsten auf eine ganz entgegengesetzte Weise verfährt, dass man nämlich weder Zeit noch Mühe spart, um möglichst genau Resultate zu erhalten. Bei ihren Versuchen zeigte sich das eigenthümliche Resultat, was jedoch auch schon früher von Dalton beobachtet worden war, dass nämlich verschiedene Salze, welche Krystallwasser enthalten, z. B. schwefelsaure Talkerde und Alaun, das Volum des Wassers nicht um mehr vergrössern, als gerade um das Volum, welches von dem darin enthaltenen Wasser ausgemacht wird, und dass das Volum des Salzes ganz verschwindet.

Wenn ein Salz, welches sehr wenig oder kein Wasser enthält, aufgelöst wurde, so entsprach 1 Atom davon entweder 9 Graden, d. h. dem Volum von 1 Aequivalent Wasser, oder 2, 3, 4

u. s. w. Mal 9 Graden, mit einem Beobachtungsfehler von 2 Gr. auf 45. So vermehrte 1 Atomgewicht schwefelsaures Kali das Volum des Wassers um 2 × 9 = 18, 1 Atom Chlorkalium um 3 × 9 = 27. Die Anzahl der auf diese Weise untersuchten Salze von verschiedenen Basen und Säuren ist sehr gross, und dieses Gesetz von multiplen Wasservolumen wurde mit grosser Gleichförmigkeit als gültig befunden. Die einzige constante Ausnahme betraf die Ammoniumoxydsalze, welche 1 Wasservolum mehr als die Kalisalze von denselben Säuren einnahmen (ganz so wie von einem Ammoniaksalze, verbunden mit 1 Atom Wasser). Doppelsalze nahmen 1 Volum ein, welches die zusammengelegten der einfachen Salze ausmachte.

Durch Berechnung der von ihnen also bestimmten specif. Gewichte erhielten sie das Verhältniss zwischen dem Volum der Salze im festen und im aufgelösten Zustande, und es ergab sich, dass sie im aufgelösten Zustande ein geringeres Volum als in fester Form einnahmen, und das Verhältniss in dieser Beziehung war für jedes Volum = 9 : 11. Wenn die specifischen Volumina der wasserhaltigen Salze, die in der Lösung ihr Volum verlieren, durch 11 dividirt wurden, so zeigte der Quotient die Anzahl von Atomen in dem Salze. In einigen Fällen zeigte sich eine Ausnahme, entsprechend = 9 : 10, oder dem Unterschied zwischen Wasser und Eis.

Im Allgemeinen ist der Quotient von dem Atomvolum (Molecularvolum) des Salzes in fester Form durch 11 dividirt derselbe, als wenn das Atomvolum desselben in aufgelöster Form durch

9 dividirt wird. Es finden jedoch einige Ausnahmen statt, z. B. beim schwefelsauren Kali, dessen Atomvolum in fester Form 3 × 11 = 33, aber in Lösung 2 × 9 = 18 ist, was sie aus einer chemischen Vereinigung mit 1 Atom Wasser erklären. In fester Form haben die Ammoniumoxydsalze und die Kalisalze einerlei Atomvolum, was auch mit allen isomorphen Salzen der Fall ist. Das Atomvolum der Doppelsalze entspricht der Summe von denen der darin verbundenen Salze.

Diese sind die allgemeinen theoretischen Resultate ihrer Arbeit. Sie erheischen eine Prüfung nach einer weniger fabrikmässigen Methode. Die Verfasser versprechen, sie fortzusetzen und weiter auszudehnen.

Eine andere Untersuchung über denselben Gegenstand ist genau nach derselben Methode von Holker 1) ausgeführt worden, aber ohne dass er gesucht hat, sich zu solchen allgemein für die Volum-Veränderungen geltenden Verhältnissen zu führen. Die Versuche scheinen mit Gewissenhaftigkeit gemacht worden zu sein, und die Abhandlung ist anspruchlos und gründlich. Seine Arbeit scheint den vorhergehenden Chemikern unbekannt gewesen zu sein, weil sie während des Drucks der von diesen gemachten Versuche herauskam. Viele von seinen Resultaten stimmen nicht mit denen von Plaifair und Joule, so z. B. fand er, dass das Volum der isomorphen wasserfreien Salze, chromsaures Kali und schwefelsaures Kali, zu gleichen Atomgewichten genommen, durch Auflösung vermindert wurde, unter die Summa

1) Phil. Mag. XXVII, 207.

von dem des Wassers und des Salzes zusammengelegt, das des ersteren um 11,09 und das des letzteren um 12,03. Bei der Vergleichung von Chlorkalium mit Chlornatrium zeigte das erstere eine Zusammenziehung von 7,46 und das letztere von 8,51, während die von salpetersaurem Kali und Natron gleich war. Salmiak gab eine Ausdehnung von 3,34.

Veränderung des Volums von schwefelsaurem Natron beim Auflösen.

Selmi[1]) hat an einer Lösung von schwefelsaurem Natron folgende merkwürdige Beobachtung gemacht. Löst man das krystallisirte Salz bei + 50° in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser auf, und kühlt man die Lösung in einem luftdicht verschlossenen Glasrohr dann bis zu 0° ab, so schiesst das Salz nicht daraus an, aber dies fängt sogleich an, wenn man den Kork herausnimmt.

Giesst man die warme Lösung in einen Glaskolben mit langem und engem Halse, in welchen ein Thermometer eingesetzt ist, und füllt die Lösung bis weit hinauf in den Hals, lässt ihn hierauf luftdicht verschlossen erkalten, indem man an dem Halse des Kolbens den Standpunkt der Flüssigkeit bezeichnet, zuerst bei + 50° und dann bei jedem 5ten Grade des Sinkens während der Abkühlung bis zu 0°, so beginnt das Salz beim Oeffnen des aus dem Eiswasser hervorgezogenen Kolbens zu krystallisiren, und die Temperatur steigt dabei auf + 17°,5 oder + 18°, wobei sich jedoch das Volum der Flüssigkeit um so viel ausdehnt, als sie bei + 43° haben würde. Senkt man dann den Kol-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 123.

ben in Eiswasser, um die Temperatur-Veränderung zu beschleunigen, so dehnt sich das Volum der Masse, ungeachtet der Abkühlung, doch aus, so dass es zuletzt bei 0° dasselbe ist, wie in flüssiger Form bei + 50°. Erwärmt man dann wieder die Lösung allmälig, so dass sich das Salz wieder auflöst, so sieht man das Thermometer steigen und das Volum der Flüssigkeit sich verkleinern.

Isomorphie.

Laurent [1]) hat neue Ideen über Isomorphie und Krystalltypen mitgetheilt, betrachtet nach einer ihm ganz eigenthümlichen Weise, nach welcher ein Würfel isomorph sein kann mit einem rechtwinklichen Prisma, mag die Basis desselben quadratisch oder rectangulär sein, das Prisma gerade oder schief, und mit einem Rhomboëder versehen sein. Die Grundlage zu dieser sonderbaren krystallographischen Idee besteht darin, dass wenn man in der Lehre von der Isomorphie den kohlensauren Kalk mit einem Winkel von 105°,5 also isomorph mit dem Giobertit $\left(\begin{matrix}Mg\\Fe\end{matrix}\right)\dot{\dot{C}}$, welcher einen Winkel von 107°,25 hat, betrachtet, so wie mit den häufig dazwischen liegenden Verbindungen der Kohlensäure mit Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul, so kann ein Würfel isomorph sein mit Rhomboëdern von 89° bis 91°,5. Laurent hält es für Isomorphie, wenn in den Krystallen die Axen (sensiblement) gleich sind, und sich (sensiblement) gleich gegen einander

1) Compt. rend. mensuels des travaux chimiques, par A. Laurent et A. Gerhardt, p. 97.

neigen, *zu welchem Typus der Krystall auch gehören mag*. Um seine Ansichten zu beweisen, hat er eine grosse Menge von Beispielen sowohl von organischen als unorganischen Verbindungen aufgestellt. Ich überweise seine Ideen den Krystallographen zur Beurtheilung.

Th. Scheerer[1]) hat eine neue Ursache der Isomorphie chemischer Verbindungen angegeben. Er hatte gefunden, dass in einer Verbindung von mehreren At. Talkerde mit 1 At. Säure 1 At. Talkerde durch 3 Atome Wasser ersetzt werden kann, ohne dass ihre Krystallform verändert wird, so dass z. B. $\dot{M}g^3\ddot{S}i$, $\dot{M}g^2\ddot{S}i + 3\dot{H}$ und $\dot{M}g\ddot{S}i + 6\dot{H}$ mit einander isomorph sind. Dies ist nicht bloss für die Talkerde gültig, sondern auch für Eisenoxydul, Nickeloxyd und mehrere andere mit der Talkerde isomorphe Basen. Eine solche isomorphische Substitution kann nach ihm von 1 Atom Kupferoxyd mit 2 Atomen Wasser geschehen. Diese Beobachtungen sind, wenn sie sich durch ausgedehnte Forschungen bestätigen, von einer sehr grossen Wichtigkeit, und sie müssen mehrere andere von ähnlicher Beschaffenheit veranlassen. Ich komme in der Mineralogie darauf wieder zurück, bei der Untersuchung des Aspasiolits, welcher zu dieser Beobachtung die Veranlassung war.

Systematische Eintheilung der Grundstoffe.

Ueber die systematische Anordnung der Grundstoffe hat Reinsch[2]) seine Ansichten mitgetheilt. Er beginnt mit seinem verwerfenden Urtheil über alles, was vor ihm in dieser Beziehung geschehe-

1) Öfversigt af K. V. Acad. Förh. III, 26.

2) Jahrb. für pract. Pharmac. IX, 217.

hen ist, besonders über die Eintheilungen, welche ich befolgt habe. „Jedes vollkommene System in einer Wissenschaft", sagt er, „kann nur auf die Weise einen festen Grund erhalten, dass man die dahin gehörenden Körper nach feststehenden Gesetzen anordnet und nach diesen den Platz derselben bestimmt".

Aber das ist gerade der Hauptknoten, diese feststehenden Gesetze aufzufinden. Wenn Reinsch sie kennt, so wäre es nicht so übel gewesen, wenn er uns damit bekannt gemacht hätte. Denn als solche Gesetze kann man nicht die Gründe betrachten, die er für seine Eintheilungen auffindet, worunter z. B. vorkömmt, dass sich Wasserstoff und Sauerstoff nicht in mehreren, sondern nur in einem Verhältnisse vereinigen können, was als einer von den Gründen zur Bildung seiner ersten Klasse angeführt wird.

Das System ist in der Kürze folgendes:

1 Klasse: *Wasserbilder*: Sauerstoff und Wasserstoff.

2 „ *Cyanbilder*: Stickstoff und Kohlenstoff.

3 „ *Salzbilder*: Chlor, Brom, Jod, Fluor.

4 „ *Kisbilder*: Phosphor, Schwefel, Selen.

5 „ *Basenbilder*:
- a. wahre Kalien: (Ammonium) Kalium, Natrium, Lithium.
- b. erdige Kalien: Barium, Strontium, Calcium, Magnesium.

6 „ *Erdenbilder*:
- a. vorzugsweise Säuren: Bor, Kiesel.
- b. vorzugsweise Basen: Zirkonium,

Beryllium, Yttrium, Thorium, Aluminium.

7 Klasse: *Metalle*:

a. schwer oxydirbare Metalle: Platin, Palladium, Iridium, Gold, Rhodium (?), Osmium (?).

b. kisbildende Metalle: Arsenik, Tellur, Antimon.

c. den Basenbildern entsprechende Metalle:

α) Cerium, Lanthan, Zink, Cadmium.

β) Wismuth, Blei, Silber und Quecksilber.

d. den Erdenbildern ensprechende Metalle: Tantal, Titan, Wolfram, Uran.

e. Basen und Säure bildende Metalle: Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen.

Ein französisches Sprichwort sagt: le mieux est l'ennemi du bien.

Systematische Eintheilung der organischen Körper.

Ein noch schwierigeres Problem, eine systematische Eintheilung der nach Art der organischen Natur zusammengesetzten Stoffe, ist von Zenneck [1]) zu lösen versucht worden. Es ist nicht bloss schwierig zu lösen, sondern es ist nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse vollkommen unauflösbar. Es ist nämlich dazu eine zuverlässige Kenntniss von der rationellen Zusammensetzung der meisten organischen Körper erforderlich, und diese besitzen wir von den meisten noch nicht.

Bei denen, wo sie bekannt ist, z. B. bei den

---

1) Jahrb. für pract. Pharmac. XI, 297.

fetten Oelen, bei den Verbindungen des Aethyloxyds, Methyloxyds, Amyloxyds und Oenyloxyds, macht sie sich von selbst. Aber was man mit den übrigen versucht, mit oder ohne Anleitung durch die empirische Zusammensetzung, wird nur zu einem Gedankenspiel, welches jeder verschieden macht. Von dieser Art ist die hier in Frage stehende systematische Aufstellung. Wer versucht, sie als Vorlesungs-Anordnung oder als Grundlage zu einer allgemeinen Abhandlung der organischen Stoffe anzuwenden, wird sogleich ihre völlige Unbrauchbarkeit erfahren. Wenn solche systematische Aufstellungen bisher so selten versucht worden sind, so dürfte die Ursache davon darin gesucht werden müssen, dass die meisten, welche einen Versuch der Art zu machen unternahmen, Klarsichtigkeit genug besassen, um einzusehen, dass es dazu an allen annehmbaren Grundlagen mangelt. Wenn sich der schaffende Geist nicht um diese kümmert, so kann man solche Systeme im Ueberfluss erhalten. Zenneck hat 2 Abtheilungen: 1) Einfache und 2) zusammengesetzte organische Körper. Die *einfachen* werden ausgemacht von 1) Carboxyden, 2) Carbhydrogeniden, 3) Carbhydriden, 4) Carbazotiden und 5) Carbhydrazotiden, d. h. 1 Kohlenstoff mit Sauerstoff, 2 Kohlenstoff mit Wasserstoff, 3 Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff, 4 Kohlenstoff mit Stickstoff, und 5 Kohlenstoff mit Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

In der zweiten Abtheilung kommen mehrere Stoffe vor, welche Sauerstoff enthalten, z. B. Wachs, Wallrath u. s. w., und in der dritten kommt die ganze Masse von nicht stickstoffhalti-

gen Pflanzenstoffen vor, in einer Menge von Unterabtheilungen, abhängig von des Verfassers imaginirten Zusammensetzungsarten. Die *zusammengesetzten* Stoffe werden von Pflanzen und Thiersäften u. s. w. ausgemacht. Ich glaube die Aufmerksamkeit des Lesers bei diesem System nicht länger aufhalten zu dürfen.

Metalloide und deren Verbindungen. Sauerstoff. Verhandlungen über Ozon.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte sind Untersuchungen und Ansichten mitgetheilt worden, welche die Ursache des Geruchs betreffen, welcher in der Luft von elektrischen Lichtbüscheln und Schlägen, so wie in dem Sauerstoffgas entsteht, welches durch die Entladung der elektrischen Säule in einem von Schwefelsäure saurem Wasser entwickelt wird, und welchen Schönbein einem eigenthümlichen, dabei entwickelten Stoff zuschreibt, den er *Ozon* nennt, und welcher nach seinen Versuchen auch auf rein chemischem Wege entsteht, nämlich bei verschiedenen langsamen Verbrennungen, besonders des Phosphors.

Diesen interessanten Körper haben mehrere Chemiker in dem verflossenen Jahre zum Gegenstande von Versuchen gemacht, nämlich Schönbein [1]), Fischer [2]) u. Williamson [3]). Diese Frage kann nun als gelöst betrachtet werden durch die vortreffliche Untersuchung, welche Marignac [5]) darüber angestellt hat, und woraus der-

---

1) Poggend. Ann. LXV, 161. LXVI, 291. Phil. Mag. XXVII, 386.

2) Das. LXVI, 163. 168.

3) Ann. d. Ch. u. Pharm. IV, 127. Phil. Mag. XXVIII, 372.

4) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 252. Öfversigt af K. V. acad. Förh. II, 81 und 115.

selbe schliesst, dass das Ozon Sauerstoffgas ist in einer anderen Modification, als in welcher es sich in der Luft befindet und gewöhnliches Sauerstoffgas ist.

Marignac's Versuche haben dargelegt:

1. Ozon wird bei der hydroelektrischen Entladung durch Wasser erhalten, welches mit einer Schwefelsäure vermischt worden ist, die vorher vollständig von Stickgas und Sauerstoffgas befreit wurde. Geschieht der Versuch in einem luftleeren Raume, so ist eben so viel Ozon in dem entwickelten Gase nach 2 Stunden enthalten, wie beim ersten Beginn. Demnach ist also die Gegenwart von Stickstoff zur Hervorbringung nicht erforderlich. Aber es wird kein Ozon hervorgebracht, wenn die Flüssigkeit warm ist.

2. Durch Kochen des Bleisuperoxyds mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Ozon hervorgebracht, und was sich bei den Versuchen, in welchen man die Ozonbildung als stattgefunden angesehen hat, bildete, ist eine Spur von salpetriger Säure gewesen, eingemengt in dem Sauerstoffgase, welches ein feuchtes Lackmuspapier röthet, aber nicht bleicht.

3. Die Methode, welche das Ozon am schnellsten und meisten gibt, besteht darin, dass man einen Strom von Luft langsam durch ein Rohr leitet, welches ein Meter lang ist und 6 Millimeter inneren Durchmesser hat, und in welches Phosphorstangen der Länge nach eingebracht worden sind.

4. Wasserfreie Luft bringt kein Ozon hervor, der Phosphor bedeckt sich mit einer wasserfreien Verbindung von Phosphor mit Sauerstoff, und

die herausströmende Luft hat nur einen Phosphor-Geruch.

5. Luft, welche zuerst über glühendes Kupfer gegangen ist, bringt auf diese Weise nicht eher Ozon hervor, als bis das Kupfer oxydirt worden ist, wo dann die Bildung von Ozon sogleich stattfindet, selbst wenn die Luft durch das Kupfer so viel Sauerstoff verloren hat, dass ein Licht darin verlöscht.

6. Sauerstoffgas veranlasst nicht die Bildung von Ozon, es bekommt nur einen Phosphorgeruch.

7. Stickgas, welches durch Kochen von salpetrigsaurem Ammoniak bereitet worden ist, gibt nach dem Vermischen mit $\frac{1}{4}$ seines Volums Sauerstoffgas, gleichwie atmosphärische Luft in dem vorhin angeführten Versuche, Ozon.

8. Gegenwart einer Spur von salpetriger Säure verhindert die Bildung von Ozon.

9. Kohlensäuregas gibt kein Ozon, aber nach dem Vermischen mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Sauerstoffgas bildet es Ozon beim Hinüberstreichen über den Phosphor, aber vielleicht nicht völlig so viel, wie Luft. Wird die Kohlensäure aus dem Gemenge durch Kalihydrat weggenommen, so dass nur noch Sauerstoffgas übrig bleibt, so hört die Bildung von Ozon ganz auf.

10. Wasserstoffgas allein bringt kein Ozon hervor. Wird ihm aber nur sehr wenig Sauerstoffgas eingemengt, so veranlasst es die Bildung von Ozon in grösserer Menge, als irgend ein anderes Gasgemenge. Der Phosphor raucht darin stark, er erhitzt sich, und dies kann leicht bis zur Entzündung gehen, so dass M a r i g n a c diese Hervorbringungs-Methode für gefährlich hält.

11. In einem mit Ozon gemengten Gas, welches durch ein bis zu + 300° oder 400° erhitztes Rohr geleitet wird, verschwinden absolut alle Merkmahle von vorhandenem Ozon.

12. Das Ozon scheint nicht von Wasser, concentrirter Schwefelsäure, kaustischem Ammoniak, Barytwasser oder Chlorcalcium absorbirt zu werden.

13. Mit der grössten Leichtigkeit wird es dagegen absorbirt, wenn eine ozonhaltige Luft durch eine Lösung von Jodkalium geleitet wird, indem sich diese allmälig gelb färbt und Jod der durchgehenden Luft folgt, wobei der Geruch nach Ozon ganz verschwindet. Zuletzt wird die Lösung farblos und sie enthält dann nur jodsaures und kohlensaures Kali, gebildet durch den Einfluss der Kohlensäure in der Luft.

14. Wird eine ozonhaltige Luft, welche durch eine hinreichende Quantität von feuchter Baumwolle oder Asbest gegangen ist, um alle phosphorige Säure daraus wegzunehmen, über fein zertheiltes Silber geleitet, z. B. so wie es nach dem Verbrennen von essigsaurem Silberoxyd erhalten wird, so verschwindet der Geruch des Gases und das Silber verwandelt sich in eine schwarze Masse, welche nach gehörigem Trocknen beim Erhitzen bis zum Glühen keine Spur von etwas anderem gibt, als Silber, welches zurückbleibt, und geruchloses Sauerstoffgas, welches weggeht. Das Ozon wird auch von anderen fein zertheilten Metallen eingesogen; ist aber aus dem Luftgemenge alles Wasser durch Austrocknen völlig entfernt worden, so wirkt das Ozon darin nicht auf Metalle, nicht einmal auf Zink, und der Geruch nach Ozon geht nicht darin verloren.

Wird dagegen ein grosser Theil von dem Wasser daraus weggenommen, so dass nur eine geringe Portion darin zurückbleibt, so wird das Ozon von dem Silber absorbirt, indem Silbersuperoxyd entsteht, welches eine braune Farbe besitzt, und welches sich von dem, was bisher als Silbersuperoxyd angesehen worden ist (welches eine Verbindung von 4 Atomen Superoxyd mit 1 Atom neutralem Salz ist, Jahresb. 1846, S. 186) dadurch unterscheidet, dass sich das freie Superoxyd beim Zusammentreffen mit Wasser sogleich zersetzt, in Sauerstoffgas, welches entwickelt wird, und in Silberoxyd, welches zurückbleibt.

Marignac hat aus diesen Versuchen den Schluss gezogen, dass das Ozon höchst wahrscheinlich Sauerstoffgas ist in einer eigenthümlichen Modification, aber was den Umstand betrifft, dass es nicht von absolut trocknen Gasen hervorgebracht wird, so hat er es unentschieden gelassen, ob nicht vielleicht auch Wasserstoff darin enthalten ist.

Aber diese letztere Unsicherheit ist durch einen Versuch von De la Rive [1]) hinweggeräumt worden. Man schmilzt chlorsaures Kali bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit, und entwickelt dann daraus langsam einen Strom von trocknem Sauerstoffgas, den man durch ein Glasrohr leitet, z. B. von 1 Linie inneren Durchmessers, in welchem 2 Platindrähte so eingeschmolzen worden sind, dass sie auf eine kleine Entfernung gegen einander überstehen. Wird

1) Öfversigt af K. V. acad. Förh. II, 173.

dann durch die Drähte von dem Conductor einer in Bewegung gesetzten Elektrisirmaschine ein Strom von Elektricität zur Erde geleitet, so folgt zwischen den Drähten ein Funke auf den anderen, und dadurch wird das Sauerstoffgas in Ozongas verwandelt, erkennbar an seinem starken Geruch und an seinen Reactionen, besonders auf Jodkalium mit Stärke, was am leichtesten zu beobachten ist. Hört der elektrische Strom auf, so tritt wieder unverändertes Sauerstoffgas ohne diese Reactionen aus dem Rohre heraus.

Wir sind also zu dem höchst wichtigen Resultat gekommen, dass das Ozon kein eigenthümlicher Grundstoff, und auch keine unbekannte Verbindung von bekannten Grundstoffen ist, sondern dass es Sauerstoff ist in einer anderen allotropischen Modification als in dem gewöhnlichen Sauerstoffgas, so wie dieses in der Luft enthalten ist oder bei chemischen Versuchen bereitet wird. Die Kenntniss von ungleichen allotropischen Modificationen der Grundstoffe hat dadurch einen unerwarteten und höchst merkwürdigen Zuwachs erhalten. Wir können sie in Uebereinstimmung mit anderen Grundstoffen durch die Symbole $O\alpha$ und $O\beta$ ausdrücken. $O\alpha$ zeichnet sich von $O\beta$ durch seinen Geruch und durch die Neigung aus, Verbindungen unter Umständen einzugehen, unter welchen die letztere ganz unwirksam ist, gleichwie dies auch mit anderen Grundstoffen stattfindet. Ob sich diese Modificationen in ihren Verbindungen erhalten, oder ob nur einer von diesen Zutänden, und welcher, dem Sauerstoff in Verbindungen angehört, sind Fragen, welche in Zukunft ihre Beantwortung

erwarten. Wir haben gesehen, dass der elektrische Funke eine gewisse Quantität $O\beta$, vermuthlich der Capacität des Funkens entsprechend, in $O\alpha$ verwandelt, und dies erklärt genügend den elektrischen Geruch. Wir haben ferner gelernt, dass Körper, welche sich bei niedrigen Temperaturen oxydiren, z. B. Phosphor, die Verwandlung auch hervorbringen, aber dass hierzu nothwendig die Gegenwart von einem anderen Gas als Sauerstoffgas erforderlich ist, z. B. von Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlensäuregas, aber wir wissen noch nicht, ob diese Gase dabei eine active Rolle spielen, oder ob sie sich passiv verhalten und das Sauerstoffgas verdünnen. Ich erinnere dabei an die noch nicht genügend erklärten Wirkungen des Phosphors auf Sauerstoffgas durch blosse Verdünnung in der Luftpumpe. Wird auch da $O\alpha$ gebildet?

Es bleibt unserer Forschung noch übrig, das weite Feld von höchst interessanten Vergleichungen zwischen den verschiedenen Eigenschaften dieser beiden allotropischen Modificationen zu untersuchen, ein Forschungsgegenstand, der für die Wissenschaft von grösster Wichtigkeit ist. Wir haben schon eine geheimnissvolle Angabe von Leuchs [1]) erhalten, nach welcher $O\alpha$ (galvanisirte Luft) mit oeconomischen Vortheilen zum Bleichen hervorgebracht werden könne, und alle anderen Bleichmittel übertreffe.

Sauerstoffgas-Gehalt in der Luft der Gruben.

Leblanc [2]) hat die Luft in den Gruben zu Poullaouen und Huelgoat untersucht, worin viele

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 191.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 488.

Schwefelmetalle vorkommen, die sich unaufhörlich oxydiren und die Bildung von Vitriol-haltigem Grubenwasser veranlassen. Wo nicht der Luftwechsel völlig unverhindert war, zeigte sich der Sauerstoffgehalt vermindert auf 19 und 18 Proc. und darunter. Sobald der Gehalt an Sauerstoffgas auf 17 Proc. gesunken war, wollten Lampen nicht mehr darin brennen, aber das Athmen ist dadurch noch nicht besonders erschwert. In einer Aussprengung, welche eine Aushöhlung nach oben hin in einem Stollen bildete, wo lange Zeit Niemand gewesen, und wo also die Luft in völliger Ruhe geblieben war, fanden sich ein Stück hinauf in dieser Aushöhlung nur 9,9 Proc. Sauerstoffgas, und das Athmen beim Aufsammeln, wiewohl es nicht von einem beschwerlichen Gefühl begleitet war, bewirkte Taumel und Neigung zum Schwindel während einiger Augenblicke nachher. Das Sauerstoffgas fand sich in diesen Gruben nicht durch Kohlensäuregas ersetzt, welches sich jedoch darin etwas reichlicher vorfand, als in der oberen Atmosphäre.

Wasserstoff. Knallluft.

Bunsen[1]) hat eine Untersuchung über den Einfluss angestellt, welchen die Einmengung von fremden Gasen auf die Entzündlichkeit von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, oder von Knallluft ausüben. Aus älteren Versuchen ist es bekannt, dass die Einmengung von grösseren Quantitäten eines fremden Gases die Entzündung von Knallluft ganz verhindert. Bei seinen Versuchen hierüber fand Bunsen, dass die Entzündlichkeit des Gases nicht durch Verdünnung allmälig abnimmt,

---

1) Öfversigt of K. V. Acad. Förh. III, 27.

sondern dass sie eine scharfe Grenze hat, worüber hinaus der geringste Zuschuss von dem fremden Gas die Entzündlichkeit geradezu aufhebt. So z. B. fand er, dass sich ein Gemenge von 100 Th. Knallluft und 282 Th. Kohlensäuregas bei + 5°,5 durch einen elektrischen Funken entzündete und fast vollständig verbrannte, während ein Gemenge von 100 Th. Knallluft mit 289 Th. Kohlensäuregas nicht durch 10 elektrische Funken, welche gleichzeitig hindurch geleitet wurden, entzündet werden konnte, so dass nicht einmal die geringste partielle Verbrennung dabei zu bemerken war.

Wassergas. Die im vorigen Jahresberichte, S. 15, angeführten Untersuchungen von Regnault über Wassergas und die Tension des Wassers sind nun ausführlich herausgegeben worden [1]). Nach Mittheilung der Tensions-Tabellen, deren Zahlen sehr nahe mit denen von Magnus gefundenen übereinstimmen (Jahresb. 1846, S. 14), kommt er zu den Versuchen über das specif. Gewicht des Wassergases. Berechnet nach den von Regnault im Vorhergehenden angeführten specifischen Gewichten für Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, und nach deren Condensation von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Wassergas, wird das theoretische Resultat

$$\begin{array}{ll} \text{Wasserstoffgas } 0{,}06926 \times 2 = & 0{,}13852 \\ \text{Sauerstoffgas} & 1{,}10563 \\ \hline & \dfrac{1{,}24415}{2} = 0{,}622075. \end{array}$$

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 291. — Poggend. Ann. LXV, 135 und 321,

In seiner Abhandlung hat er es nach den specif. Gewichten von Anderen für diese Gase zu 0,6219 oder in runder Summe = 0,622 aufgenommen. Bei den Wägungsversuchen des Gases ohne den Einfluss des Luftdrucks fand er es durch directe Versuche = 0,62229, 0,62292, 0,62311 und 0,62377, also dem theoretischen Resultate so nahe wie möglich. Es entsteht nun die Frage, in welchem Maasse das Wassergas in der Luft durch den Luftdruck von dem Mariottischen abweicht. Hierüber haben bereits Versuche von Schmeddink (Jahresber. 1835, S. 103) das Resultat gegeben, dass sich das Volum des Wassergases, so wie dieses in der Luft enthalten ist, mehr zusammengedrückt befindet, so wie es auch a priori vorausgesagt werden kann, dass dies mit einem so leicht coërcibelen Gase stattfinden muss. Regnault stellte Versuche in derselben Beziehung an, fand es aber äusserst schwierig, recht entscheidende Resultate zu erreichen. Aber er glaubt doch annehmen zu können, dass das Wassergas eine Zusammendrückung erlitten hat, welche bei Berechnungen des Volums vom Wassergas in der Luft, bei deren gewöhnlichen Temperaturen, ohne einen bemerkenswerthen Fehler zu einer Contraction von $\frac{1}{100}$ vom theoretischen Volum des Gases angenommen werden könne.

Regnault hat ferner vortreffliche Versuche über die Methode angestellt, um mit hygrometrischen Instrumenten den Wassergehalt der Luft zu bestimmen. Er fand, dass Haar-Hygrometer, verfertigt mit einerlei Art Haaren, welche für diesen Zweck auf einmal praeparirt worden sind, zwar nicht genaue Resultate liefern, dass aber

diese unter sich vergleichbar sind. Dagegen geben Hygrometer von verschiedenen Haar-Arten oder von Haaren, welche nicht auf einmal präparirt worden sind, unzuverlässige Vergleichungen. Aber Condensations-Hygrometer, in welchen der Thaupunkt der Luft bestimmt wird, verdienen einen entschiedenen Vorzug. Das Daniel'sche Hygrometer, welches gewöhnlich angewandt wird, hat jedoch den Fehler, dass die Temperatur des abdunstenden Aethers an der Oberfläche und auf dem Boden niemals gleich wird, und dass also die Angaben des darin stehenden Thermometers über den Thaupunkt niemals correct werden, abgesehen dass die Skale daran gewöhnlich so kleine Grade hat, dass die Beobachtung auch dadurch unsicher wird. Regnault hat eine andere Construction angegeben, welche dem Zweck völlig zu entsprechen scheint. Ein kleines Parallelepiped, 40 m. m. hoch und 20 m. m. weit, von dünnem und aussen polirtem Silberblech, hat an seiner oberen Seite eine kurze röhrenförmige Oeffnung, in welche ein an beiden Enden offenes Glasrohr eingekittet werden kann. Dieses Rohr hat an der Seite ein anderes schmaleres, gerade heraussteheudes Rohr angelöthet. Durch das in der Oeffnung des Gefässes befestigte, oben verschlossene Rohr geht 1) das graduirte Rohr von einem Thermometer, dessen Kugel mitten in dem Kubus steht, und 2) ein schmales an beiden Enden offenes Rohr, welches sich nach unten hin dem Boden des Kubus nähert, Durch dieses Rohr wird das Gefäss zu $\frac{3}{4}$ mit Aether angefüllt. Setzt man dann das Seitenrohr mit einem Aspirator in Verbindung, so entsteht

ein Saugen, wobei durch das gerade offene Rohr Luft bis auf den Boden des Aethers geführt wird, wodurch derselbe auf einmal in Folge der Verdunstung abgekühlt und umgemischt wird, so dass sich die Temperatur darin gleichmässig vertheilt und er überall den Wärmegrad besitzt, welchen das Thermometer ausweist, während sich die Aussenseite mit Thau beschlägt. Die Grade der Thermometer-Skale können dann eine beliebige Grösse bekommen und der Versuch kann mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden, wenn man, nachdem durch einen Versuch die Nähe des Thaupunkts gefunden worden ist, d. h. die Temperatur, bei welcher das Instrument mit dem Wasserdampf beschlägt und die, bei welcher dieser verschwindet, zwischen denen der genaue Thaupunkt liegen muss, diesen mit dem moderirten Aspirator zwischen diesen Punkten aufsucht, wo er dann sicher bis auf $\frac{1}{10}$ Grad bestimmt werden kann.

In Betreff des Psychrometers (Jahresb. 1827, S. 67) hat Regnault gezeigt, dass die Formeln, wonach die Angaben desselben berechnet werden, nicht zu genauen Resultaten führen, und dass sich für die Gegenwart keine völlig richtige Formel dafür aufstellen lässt.

Ein zusammengesetzteres und dem von Regnault nachstehendes Condensations-Hygrometer ist von Belli [1]) angegeben worden. Ohne Zeichnungen kann es nicht beschrieben werden.

Eis. Specifische Wärme desselben.

Desains [2]) hat Versuche über die specif.

---

1) Ann. de Ch. et de Ph. XV. 506.

2) Poggend. Ann. LXV, 435.

Wärme des Wassers in fester Form, d. h. in Gestalt von Eis angestellt. Er fand sie bei mehreren Versuchen variirend, zwischen 0,505 und 0,521. Mittelzahl davon = 0,513, oder unbedeutend mehr als die Hälfte von der specifischen Wärme des Wassers in flüssiger Form.

Person[1]) ist fast zu demselben Resultat gekommen, nämlich 0,50 — 0,56, welche letztere Zahl er als die richtigste betrachtet, weil dann die specif. Wärme des Atomgewichts = 0,63 wird, was mit der Analogie von Regnault's Versuchen über die specif. Wärme des Zinkoxyds und Manganoxyds übereinstimmt.

Ausdehnung des Eises durch vermehrte Temperatur.

Bekanntlich dehnt sich das Wasser von + 4° zu 0° aus. Nach Petzholdt's Versuchen schien es, als fände dieses anomale Verhalten auch beim Eis statt, welches sich um so mehr ausdehnen sollte, je kälter es würde. Hierüber hat Brunner d. J.[2]) Versuche unter der Leitung von Magnus angestellt und dadurch gezeigt, dass das Verhalten umgekehrt ist. Durch Wägen des Eises in Petroleum und in Terpenthinöl bei niedrigeren Temperaturen fand er bei 0° das specif. Gewicht des Eises = 0,9180, bei — 3°,3 = 0,91837, bei — 14° = 0,92959 und bei — 19° = 0,92014, woraus also folgt, dass die Ausdehnung des Eises durch Wärme (oder die Zusammenziehung durch Kälte) grösser ist, als bei irgend einem anderen bis jetzt bekannten festen Körper. Marchand's[3]) Versuche, bei denen

1) Poggend. Ann. LXV, 439.

2) Das. LXIV, 113.

3) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 255.

das Eis in abgekühltem Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen gewogen wurde, haben ebenfalls die Ausdehnung des Eises bestätigt.

Stickstoff. Salpetersäure.

Ueber die Reinigung der Salpetersäure hat Barreswil [1]) angegeben, dass wenn man eine Salzsäure-haltige Salpetersäure destillirt, zuerst die Salzsäure-haltige übergeht, welche je nach dem ungleichen Gehalt an Salzsäure $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der angewandten Säure ausmachen kann, und welche zu Zwecken anwendbar ist, bei denen die Salzsäure keine Nachtheile herbeiführt.

Das, was nachher überdestillirt, wird in einer anderen Vorlage aufgefangen, und ist dann ganz rein.

Ich habe schon vor mehreren Jahren diese Methode mehrere Male angewandt, und danach eine Säure erhalten, welche nicht durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getrübt wurde, wenn einige Tropfen von der Salpetersäure damit vermischt wurden; wurden aber einige Tropfen salpetersaures Silberoxyd zu einer halben Unze von der Säure gesetzt, so opalisirte sie nach einigen Augenblicken. Dieselbe Erfahrung hat auch Wackenroder [2]) angegeben, woraus zu folgen scheint, dass die Angabe unzuverlässig ist.

Salpetersäure in Hagel.

Es ist eine bekannte Sache, dass häufig eine geringe Menge von Salpetersäure in dem Regen enthalten ist, welcher bei starken Blitzen herabfällt, und dass man diese Säure als durch die Ver-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 122.

2) Archiv der Pharmac. XLI, 167.

brennung des Stickstoffs mittelst der Blitzstrahlen gebildet betrachtet. Ducros [1]) hat Versuche mit einem Hagel beschrieben, welcher einen pikanten Geschmack besass, und in welchem er sowohl freie Salpetersäure als auch salpetersaures Kali, wiewohl in geringer Menge fand.

Ammoniak in der Luft.

Graeger [2]) hat Versuche angestellt, um den Gehalt an Ammoniak in der Luft zu erforschen. Er leitete Luft aus der freien Atmosphäre durch mit Platinchlorid versetzte Salzsäure, trocknete dann die Masse in gelinder Wärme ein, und behandelte den Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol. Aus 36 Cubic-Fuss Luft wurden auf diese Weise 6 Milligramme Platinsalmiak erhalten, entsprechend 0,4575 Milligr. Ammoniak. Bei wiederholten Versuchen vor und nach Regenwetter bekam er ungefähr dasselbe Resultat. Liebig hat in seinen Darstellungen über die Herkunft des Stickstoffs im Pflanzenreiche (Jahresber. 1845, S. 562) angenommen, dass 20,8 Cubic-Fuss Luft ¼ Gran Ammoniak enthielten, was 13½ Miligramm, oder auf 36 Cubic-Fuss 23,36 M. Gr. entspricht, und also etwas mehr als 50 Mal so viel beträgt, wie Graeger gefunden hat.

Schwefel. Neue Säuren desselben.

Plessy [3]) hat eine Säure des Schwefels hervorgebracht, welche 5 Atome Schwefel enthält, und die er *Pentathionsäure* genannt hat. Sie entsteht, wenn man Schwefelchlorid in mit schwefligsaurem Gas gesättigtem Wasser auflöst. Sie

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 273.

2) Archiv der Pharmac. XLIV, 35.

3) Compt. rend. XXI, 473. — Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 239.

wird auf folgende Weise bereitet: Man sättigt 1500 Grammen Wasser mit schwefligsaurem Gas, und löst 30 Grammen Schwefelchlorid darin auf. Die Lösung findet ohne Abscheidung von Schwefel statt, was bekanntlich beim Auflösen in reinem Wasser geschieht. Darauf wird die Flüssigkeit von Neuem mit schwefligsaurem Gas gesättigt und wieder Schwefelchlorid darin aufgelöst. Nachdem dies noch 3 bis 4 Mal wiederholt worden ist, verdunstet man die Flüssigkeit siedend über freiem Feuer bis zur Hälfte. Es ist dabei erforderlich, dass die Flüssigkeit siede; denn da es selten glückt, das Schwefelchlorid frei von einer Einmengung von Sesquichlorür = SCl + SCl zu erhalten, so entsteht aus diesem Tri- und Tetrathionsäure, welche durch das Sieden zerstört werden unter Abscheidung von Schwefel. Ist die Säure hinreichend gekocht, so fällt sie nicht Quecksilberchlorid, und gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schön gelben Niederschlag. So lange jene Säuren vorhanden sind, gibt dieses mit der ersteren einen weissen und mit der letzteren einen gelbbraunen Niederschlag. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit gesiebtem, feinem Pulver von kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, wobei sich eine Masse Chlorblei abscheidet, welches auf ein Seihetuch genommen und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit stark ausgepresst wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure ausgefällt, mit der Vorsicht, dass man nicht mehr davon zusetzt, als zur Ausfällung des Bleioxyds gerade erforderlich ist. Darauf verdunstet man die filtrirte saure Flüssigkeit bis auf ein specif. Gewicht von 1,09 bis 1,11, wo sie denn unge-

führ 2 Deciliter beträgt. Nach dem Erkalten sättigt man sie mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und fällt mit wasserfreiem Alkohol und Aether. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird ausgepresst, in Wasser aufgelöst und durch Alkohol im krystallisirten Zustande daraus wieder niedergeschlagen. Die Reinheit des Salzes prüft man auf die Weise, dass man eine kleine Probe davon trocknet, abwägt und glüht; ist alles richtig ausgeführt worden, so erhält man einen Rückstand von 52,4 Procent schwefelsaurer Baryterde. Das reine Salz gibt nicht mehr als 52,3 Procent; daher muss es von Neuem wieder aufgelöst und durch Alkohol niedergeschlagen werden, bis es nach dem Glühen nicht mehr als 52,3 Procent Rückstand gibt. Dieses Barytsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Schwefel	37,87	5	36,054
Baryt	34,12	1	34,313
Sauerstoff	30,01	6	21,552
Wasser		2	8,080
	102,00		

Der Schwefelgehalt darin ist um 1,82 Procent zu hoch ausgefallen, so dass er einer neuen und sichereren Bestimmung bedarf, zumal dieser Ueberschuss keiner der übrigen Säuren zugeschrieben werden kann, indem diese alle relativ weniger Schwefel enthalten. Mit S^5O^5 würde das Salz 37,4 Proc. Schwefel aber auch 1,5 Proc. Baryterde mehr enthalten, als gefunden worden ist. Die angegebenen Zahlen weisen einen Ueberschuss von 2 Procent aus, was nicht bemerkt worden ist, indem die Summe in der Abhand-

lung genau zu 100 angenommen wird. Ist dies ein Druckfehler anstatt 35,87? So will es scheinen, indem dann der Rückstand beim Glühen des Salzes = 52,3 genau der Formel entspricht.

Die Pentathionsäure wäre dann in wasserfreier Form = S^5O^6, 1 Atom Basis sättigend. In wiefern sie als eine gepaarte Verbindung von einer der anderen Säuren des Schwefels mit einem Oxydul von Schwefel (z. B. = $\ddot{S} + S^2O^3$) angesehen werden kann, lässt sich bei ihr gegenwärtig eben so wenig entscheiden, wie bei den anderen Säuren des Schwefels mit mehr als mit 1 Atom Schwefel.

In Betreff ihrer Eigenschaften ist sie noch wenig studirt worden. Plessy gibt davon an, dass sie das Sieden verträgt, ohne bemerkenswerth dabei zersetzt zu werden. Wie sie sich in concentrirtem Zustande verhält, ist nicht angegeben worden. Durch Schwefelsäure wird sie in der Kälte nicht verändert. Salpetersäure oxydirt sie höher, und scheidet einen Theil des Schwefels nicht oxydirt daraus ab. Die Säure fällt nicht die Lösungen von Zink, Kupfer oder Eisen, so wie auch nicht Quecksilberchlorid, welches jedoch dadurch allmälig trübe wird und Schwefel absetzt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird dadurch mit schön gelber, sich nicht verändernder Farbe niedergeschlagen. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen gelben Niederschlag, der seine Farbe bald in chocoladebraun verändert.

Plessy gibt noch eine andere neue Säure an, welche entsteht, wenn man Schwefelchlorür SCl in mit schwefligsaurem Gas gesättigtem Wasser auflöst, und welche die Zusammensetzung der Te-

trathionsäure $= S^4O^5$ hat, von der sie sich jedoch nach ihm in ihren Eigenschaften unterscheidet. 1500 Grammen Wasser werden mit schwefligsaurem Gas gesättigt, dann 150 Gr. Schwefelchlorür hinzugesetzt, und fortwährend schwefligsaures Gas in das Chlorür eingeleitet, um dasselbe durch die von dem Gas bewirkte Bewegung fortwährend mit der Flüssigkeit zu vermischen. Das Chlorür löst sich allmälig auf und wird zuletzt dick und teigig, wo dann der Versuch unterbrochen wird. Es sieht danach aus, als hätte sich Plessy nicht sehr darum bekümmert, was er Chlorür und Chlorid vom Schwefel nennt, und dass er sich anstatt des ersteren einer Lösung von Schwefel in dem Chlorür bedient habe, dessen Ueberschuss an Schwefel teigig oder in Gestalt von $S\gamma$ zurückbleibt.

Die Reinigung dieser Säure geschieht ganz nach derselben Methode, welche für die vorhergehende angewandt worden ist, man kocht sie einige Minuten lang, sättigt sie mit kohlensaurem Bleioxyd, u. s. w. Das Barytsalz wird durch Alkohol aus Wasser auskrystallisirt, bis eine Probe davon beim Glühen 61,4 Proc. schwefelsauren Baryt als Rückstand gibt. Das Barytsalz dieser Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Schwefel	33,84	4	33,871
Baryt	41,29	1	40,295
Sauerstoff	24,87	5	21,090
Wasser		1	4,744

$= \dot{B}aS^2O^5 + \dot{H}$, was sich um 1 At. Wasser von dem krystallisirten tetrathionsauren Barytsalz, welches von Fordos und Gelis (Jahresber. 1844,

S. 37) beschrieben worden ist, unterscheidet. Zu diesem Unterschied fügt er auch noch den hinzu, dass die Salze der neuen Säure mit alkalischer Basis in Auflösung zwischen +40° und 50° Schwefel abscheiden und trithionsaures Salz bilden, was nicht der Fall ist mit den Salzen den nach Fordos und Gelis' Methode bereiteten Säure.

Es ist klar, dass weder die ältere noch die von Plessy entdeckte Säure hinreichend studirt worden ist um zu entscheiden, ob hier zwei isomerische Säuren vorliegen, oder ob sie einerlei Säure sind, welche unter bestimmten Neben-Umständen ungleiche Verhältnisse zeigt. Plessy gibt von seiner Säure an, dass sie, zur Hälfte mit Kali gesättigt, ein saures Salz hervorbringe, welches die Reactionen der neuen Säure darbietet, dass man aber durch völliges Sättigen dasselbe Kalisalz kekomme, wie von der schon früher bekannten Tetrathionsäure.

Ich theilte im vorigen Jahresberichte, S. 90, einen kurzen Auszug aus Kolbe's Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff und über die daraus entstehenden Säuren mit. Kolbe [1]) hat nun seine Versuche ausführlich mitgetheilt, und ich werde aus dieser Abhandlung vollständigere Angaben über diese Säuren mittheilen, welche sämmtlich von Dithionsäure ausgemacht werden, verbunden mit verschiedenen Paarlingen. Gepaarte Dithionsäuren.

Oxalchlorid - Dithionsäure. (Kolbe nennt diese Säure *Kohlenchlorid - Unterschwefelsäure.* Eigentlich müsste sie Kohlensuperchlorür-Dithion- Oxalchlorid-Dithionsäure.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIV, 145.

säure genannt werden, aber in Betracht des Umstandes, dass sich der Kohlenstoff in dieser Säure in einer ganz anderen allotropischen Modification und zwar viel elektronegativer befindet, als in dem Kohlenoxyd und in der Kohlensäure, und dass das Kohlensuperchlorür das der Oxalsäure entsprechende Chlorid von dem Radical der Oxalsäure ist, so habe ich es für richtiger gehalten, dies mit dem Namen Oxalchlorid auszudrücken, und habe deshalb geglaubt diese Säure am richtigsten Oxalchlorid-Dithionsäure nennen zu müssen). Diese Säure wird in Verbindung mit Kali erhalten, wenn man schwefligsaures Kohlensuperchlorid ($\ddot{S} + \mathrm{CCl}^2$, oder die Verbindung, welche durch Königswasser aus Schwefelkohlenstoff gebildet wird) in einer Lösung von Kalihydrat bis zur völligen Sättigung des Kali's auflöst. Der Ueberschuss von $\ddot{S} + \mathrm{CCl}^2$ wird dann durch Destillation aus der Lösung entfernt, wobei es mit dem Wasser übergeht. Man verdunstet dann die Flüssigkeit, bis sich auf ihrer Oberfläche eine Salzhaut zeigt, und lässt das Salz daraus beim Erkalten anschiessen. Die Mutterlauge enthält viel Chlorkalium und wenig schwefelsaures Kali. Eine einzige Umkrystallisation des angeschossenen Salzes ist meistens hinreichend, um dasselbe rein zu erhalten. Dieses Salz wurde im wasserfreien Zustande zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	4,9	2	5,1
Chlor	44,7	6	44,6
Schwefel	13,2	2	13,5
Sauerstoff	17,4	5	17,0
Kali	19,8	1	19,8,

$= \dot{K} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}} + \bar{C}Cl^3$. Es ist also eine Verbindung von 1 At. Kali mit 1 At. Dithionsäure, welche mit Kohlensuperchlorür oder richtiger mit Oxalchlorid gepaart ist.

Die Oxalchlorid-Dithionsäure wird am besten aus dem Barytsalze, dessen Bereitung weiter unten angeführt werden soll, erhalten, wenn man die Auflösung desselben durch Schwefelsäure zersetzt. Ein von dieser hinzugekommener Ueberschuss wird mit kohlensaurem Bleioxyd weggenommen, und der Ueberschuss von dem in der Säure aufglösten Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff daraus wieder abgeschieden. Die Lösung schiesst beim Verdunsten in kleinen farblosen Prismen an und nach völligem Eintrocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure lässt sie eine weisse, undurchsichtige, feste, geruchlose Masse zurück, welche in der Luft äusserst rasch zerfliesst, und woraus es nicht leicht ist, die letzten Spuren von ungebundenem Wasser wegzunehmen. In diesem Zustande besteht sie aus $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}} + \bar{C}Cl^3 + 2\dot{H}$. Bei $+ 130^0$ schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, bei $+ 160^0$ kommt sie ins Sieden, indem Wasser und ein Theil von damit verflüchtigter Säure weggeht. Der grösste Theil aber wird dabei zersetzt in Salzsäure, schweflige Säure und Kohlen-Acichlorid ($\bar{C}Cl^2 + \dddot{\bar{C}}$). In Wasser aufgelöst verträgt sie das Kochen, ohne zersetzt zu werden. Sie wird auch nicht durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt, so wie auch nicht mit Königswasser und mit Chromsäure. Sie ist als Säure sehr stark, schmeckt scharf sauer, und treibt bei der Destillation alle flüchtigen unorganischen Säu-

ren aus, so wie sie auch Chlorverbindungen mit stärkeren Basen vollständig zersetzt.

Sie bildet eigenthümliche Salze, welche meistens einen herben metallischen Geschmack besitzen. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, indem sie das Radical der Base mit Chlor verbunden zurücklassen, und schwefligsaures Gas und Kohlen-Aci-Chloridgas zu gleichen Volumen entwickeln. Sie lösen sich im Allgemeinen so wohl in Wasser als auch in Alkohol.

Das *Kalisalz*, von der Säure gesättigt mit Kali, krystallisirt in dünnen, durchscheinenden Tafeln, welche 2 Atome oder 7 Proc. Wasser enthalten, was durch Verwittern in der Luft anfängt wegzugehen und bei + 100° daraus ganz weggeht. Es verträgt darauf eine Temperatur von nahe + 300°, ehe es anfängt zersetzt zu werden.

Das *Natronsalz*, bereitet mit Natronhydrat auf ähnliche Weise wie das Kalisalz, ist viel leichter löslich als dieses, und schiesst in dünnen rhombischen Tafeln an, welche in der Luft verwittern.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird mit kaustischem Ammoniak ähnlich wie die vorhergehenden bereitet. Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen regelmässigen Prismen, die nicht in der Luft verwittern. Versucht man es zu sublimiren, so erhält man Salmiak sublimirt, während sich schweflige Säure und Kohlen-Aci-Chlorid gasförmig entwickeln.

Das *Barytsalz* wird durch Sättigen von Barytwasser mit schwefligsaurem Kohlensuperchlorid erhalten. Dabei entsteht eine nicht so unbedeutende Quantität von schwefelsaurem Baryt, dessen

Bildung von der Einwirkung des Acichlorids auf die Luft abhängt. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen. Nachdem man den grössten Theil wieder abdestillirt hat, schiesst aus der Flüssigkeit das Barytsalz beim Erkalten in kleinen farblosen Krystallblättchen an. Wieder aufgelöst in Wasser und der freiwilligen Verdunstung überlassen, schiesst es in grösseren Tafeln an, welche 1. At. oder 3,3 Proc. Krystallwasser enthalten, was erst bei + 150° daraus weggeht.

Das *Bleioxydsalz* wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten schiesst es in breiten Tafeln an, welche 2 At. oder 5,6 Proc. Krystallwasser enthalten, was sie bei + 100° verlieren. Ueber + 150° fängt es an zersetzt zu werden. Es ist leicht löslich in Wasser, die Lösung röthet Lacmus und hat einen herbe süssen Geschmack.

Kocht man die Lösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd, so wird ein Theil von diesem aufgelöst, und man erhält ein leicht lösliches basisches Salz, welches schwach alkalisch reagirt, sich durch die Kohlensäure der Luft trübt, und welches im luftleeren Raume zu einer amorphen Masse eintrocknet.

Das *Kupferoxydsalz* schiesst in blauen Tafeln an, welche 5 At. Wasser enthalten, wovon 2 bei + 180° weggehen, aber die übrigen 3 nicht eher, als bis das Salz in einer noch höheren Temperatur zersetzt wird.

Das *Silberoxydsalz* krystallisirt, beim Verdun-

sten im luftleeren Raume, in klaren, farblosen Prismen, welche 2 At. oder 5,5 Proc. Wasser enthalten, welche bei + 100° daraus weggehen. Das wohl getrocknete Salz schwärzt sich schwierig im Lichte, aber in Auflösung schwärzt es sich sowohl im Lichte als auch beim Kochen. Es schmeckt süsslich und metallisch.

Formylsuperchlorür-Dithionsäure.

Formylsuperchlorür-Dithionsäure. Legt man ein Stück Zink in eine Lösung der Oxalchlorid-Dithionsäure, so löst diese das Metall auf wie ein Salz in Wasser, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt. 1 Atom Oxalchlorid-Dithionsäure löst 2 At. Zink auf und die Flüssigkeit enthält dann 2 Zinksalze, nämlich 1 At. Chlorzink und 1 At. Zinkoxydsalz von einer neuen Säure, welche auf die Weise entstanden ist, dass sich 1 At. Zink mit 1 Aequivalent Chlor aus der Säure vereinigte zu Chlorzink, während 1 Aequivalent Wasserstoff in die Stelle des Chlors eintrat, welches bei der Oxydation des zweiten At. Zink vom Sauerstoff abgeschieden wurde.

Die Zusammensetzung der neuen Säure wird demnach $= \ddot{\ddot{S}} + \text{C}HCl^2$, d. h. Dithionsäure, verbunden mit Formylsuperchlorür als Paarling.

Wird die Auflösung des Zinksalzes siedend mit kohlensaurem Kali gefällt, die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet, und die rückständige Masse mit siedendem Alkohol von 96 Proc. ausgezogen, so schiesst das Kalisalz daraus beim Erkalten in Schuppen an.

Dieses Salz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	5,6	2	5,9
Wasserstoff	0,5	2	0,5
Chlor	35,01	4	34,8
Schwefel	16,0	2	15,0
Sauerstoff	19,3	5	19,8
Kali	23,60	1	23,2

$= \dot{K} + \dddot{S} + CHCl^2$, wodurch die eben angeführte Zusammensetzung der Säure ebenfalls durch die Analyse bestätigt worden ist. Ausserdem ist es nicht erforderlich hinzuzufügen, dass alle hier angeführten Zusammensetzungen durch Analysen von viel mehr Salzen, als ich hier mittheile, bestätigt worden sind.

Um aus dem Kalisalze die Säure zu erhalten, löst man es in Alkohol von 0,84 auf und fällt das Kali durch Schwefelsäure aus, welche in einem geringen Ueberschuss hinzugesetzt werden muss. Die Lösung wird filtrirt und in gelinder Wärme verdunstet, bis alle Salzsäure (im Fall das Salz nicht völlig frei von Chlorkalium war) verflüchtigt worden ist. Die zurückbleibende Säure ist gefärbt; man verdünnt sie mit Wasser und scheidet die im Ueberschuss hinzugekommene Schwefelsäure so genau wie möglich durch Barytwasser daraus ab. Die filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet, so lange dies ohne Zersetzung geschehen kann, und der erhaltene dicke Syrup mit Aether ausgekocht, welcher eingemengte fremde Salze ungelöst zurücklässt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine scharf saure, gefärbte Flüssigkeit zurück, welche farblos erhalten wird, wenn man Bleioxyd darin auflöst und dieses durch Schwefelwasserstoff daraus wieder

niederschlägt, wobei sich das Färbende mit dem Schwefelblei abscheidet. Beim Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure schiesst sie in kleinen farblosen Prismen an, welche in der Luft zerfliessen. Die krystallisirte Säure schmilzt in der Wärme, stösst dann dicke weisse Dämpfe aus, indem Kohle abgeschieden wird. Im Uebrigen ist sie der vorhergehenden ähnlich, lässt sich auf nassem Wege oxydiren, verträgt eine Temperatur von $+140^0$, zersetzt Chlorüre von alkalischen Basen, und bildet eigenthümliche lösliche Salze.

Das *Kalisalz* wird noch leichter, als nach der so eben angegebenen Methode erhalten, wenn man schwefligsaures Kohlensuperchlorid ($\mathrm{CCl^2} + \ddot{\mathrm{S}}$) mit Kalihydrat im Ueberschuss kocht, das Kali dann mit Kohlensäuregas sättigt, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol auskocht. Das Salz, welches sich absetzt, muss einige Male mit Alkohol umkrystallisirt werden, um es von Chlorkalium zu befreien, bis die Lösung nicht mehr durch Silbersalz getrübt wird. Die Bildung des Salzes auf diese Weise geschieht aus 2 ($\mathrm{CCl^2} + \ddot{\mathrm{S}}$) mit 1 At. Kali, und sie besteht in der Aufnahme von 1 At. Wasser, dessen Sauerstoff in die Säure eintritt, und dessen Wasserstoff von dem Paarling aufgenommen wird, wodurch sich dieser von $\mathrm{CCl^2}$ in $\mathrm{CHCl^2}$ verwandelt.

Das Kalisalz ist völlig neutral, schmeckt schwach salzig, verändert sich nicht in der Luft, löst sich in Wasser und in siedendem Alkohol, aber es ist fast unlöslich in kaltem wasserfreien Alkohol.

trägt $+ 250^0$, aber darüber wird es verkohlt, em es schweflige Säure, Salzsäure, Kohlen- re und Kohlenoxydgas entwickelt und durch le schwach gefärbtes Chlorkalium zurücklässt. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt beim frei- ligen Verdunsten in zolllangen, farblosen, durch- tigen, luftbeständigen Prismen.

s *Silberoxydsalz* ist in Lösung äusserst em- lich gegen Licht und Wärme, und es muss r im luftleeren Raume über Schwefelsäure völligen Dunkeln verdunstet werden. Man ält es dann in farblosen, kleinen, durchsichti- Krystallen, welche wasserfrei sind. In trock- Gestalt verträgt es $+ 150^0$, aber darüber wird zersetzt.

Elaylchlorür-Dithionsäure. Man kann aus vorhergehenden Säure noch 1 Aequivalent lor gegen 1 Aequivalent Wasserstoff auswech- , aber dies geschieht schwierig und erfordert e Sorgfalt, um den Austausch bis zu Ende zu gen. Ist dies nicht geschehen, so glückt es ht, die gemengten Säuren zu trennen, weil ihre Salze zu allen Lösungsmitteln gleich halten. Wenn aus der Säure $\dddot{S} + \text{CHCl}^2$ ein quivalent Chlor gegen 1 Aequivalent Wasser- f ausgewechselt wird, so entsteht $\dddot{S} + \text{CH}^2\text{Cl}$, rin der Paarling Elaylchlorür ist, und die re ist Elaylchlorür-Dithionsäure. Elaylchlorür-Dithionsäure.

Wird die Lösung von einer der beiden vor- in beschriebenen Säuren mit Schwefelsäure ver- scht und Zink hineingestellt, so verliert die er- ste derselben 2 und die zweite 1 Aequivalent hlor, und dieses wird durch den Wasserstoff

ersetzt, welchen das Zink bei seiner Oxydation entwickelt, aber die Bildung von Elaylchlorür-Dithionsäure geschieht dabei nur partiell, so dass viel Formylsuperchlorür-Dithionsäure noch unzersetzt übrig ist, wenn die Säuren mit Zink gesättigt worden sind.

Kolbe schreibt daher folgende umständlichere Bereitungsmethode vor: Man löst 50 Grammen oxalchlorid-dithionsaures Kali in Wasser auf, versetzt die Lösung mit Schwefelsäure und digerirt sie dann mit Zink, so lange sich noch etwas hiervon auflöst. Dabei entwickelt sich Wasserstoffgas, welches einen unangenehmen Geruch besitzt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil von dem Zinksalze aus in Gestalt von schwefelsaurem Zinkoxyd-Kali. Die Mutterlauge wird siedend mit kohlensaurem Kali gefällt, filtrirt, bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit siedendem Alkohol von 80° ausgezogen. Was dann nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibt, ist ein Gemenge von elaylchlorür-dithionsaurem und formylsuperchlorür-dithionsaurem Kali. Man löst es in Wasser, versetzt die Lösung mit Schwefelsäure und behandelt sie dann mit Zink; die Operation wird fortgesetzt, wie eben angeführt worden ist. Wenn dies geschehen ist, so wird das aus dem Alkohol erhaltene Kalisalz in Wasser wieder aufgelöst, die Lösung mit ein wenig Schwefelsäure vermischt und dem elektrischen Strom von 2 Paaren der Bunsen'schen Kohlen-Zink-Batterie zwischen amalgamirten Zinkplatten ausgesetzt, bis das Zink anfängt an der negativen Seite reducirt zu werden. Dann wird das aufgelöste Zink mit Kali ausgefällt und das Salz nach

der vorhin angeführten Methode behandelt. Darauf wird es von Neuem mit Schwefelsäure vermischt und dem elektrischen Strom ausgesetzt, und dieses muss noch 3 bis 4 Mal wiederholt werden, ehe das Formylsuperchlorür vollkommen in Elaylchlorür verwandelt worden ist. Dass dieses stattgefunden hat, erkennt man daraus, dass eine kleinere Probe von dem Salze, wenn man sie in einem an einem Ende zugeblasenen Rohr erhitzt, keine Salzsäure mehr gibt und also die in dem kalten Ende des Rohrs angesammelte Feuchtigkeit nicht durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, als Beweis, dass die Säure dann nur noch die Quantität Chlor enthält, welche gerade erforderlich ist, um sich mit dem Kalium in dem Salze zu vereinigen, und dass kein Formylsuperchlorür mehr übrig ist.

Bei diesen Versuchen ist es eine wesentliche Bedingung, dass die Flüssigkeit, welche dem elektrischen Strom ausgesetzt wird, einen geringen Ueberschuss an Säure enthält, weil wenn sie einen Ueberschuss an Basis bekommt, eine andere Säure entsteht, auf die wir weiter unten wieder zurückkommen.

Hat man dann die ganze Quantität Formylsuperchlorid in Elaylchlorür verwandelt und das Kalisalz durch Auflösen in Alkohol, worin es ziemlich leichtlöslich ist, gereinigt, so schlägt man aus der Lösung desselben in Alkohol das Kali durch Schwefelsäure nieder, filtrirt die Flüssigkeit und verdunstet sie, bis sie ihren Siedepunkt bei + 130° hat und alle Salzsäure ausgetrieben worden ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird nun der Ueberschuss an Schwefelsäure mit

kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Dann wird die Säure durch Verdunsten concentrirt. Sie bildet ein dickflüssiges, sehr saures Liquidum, welches + 140° verträgt, und nicht einmal bei — 16° krystallisirt. Im übrigen ist sie in ihren Verhältnissen sehr ähnlich der Formylsuperchlorür-Dithionsäure.

Ihre Salze sind ohne Ausnahme in Wasser auflöslich und der grössere Theil davon schiesst in Krystallen an.

Das *Kalisalz* scheidet sich aus der im Sieden gesättigten Lösung in Alkohol von 96 Proc. in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab, welche die Flüssigkeit zu einem Magma anfüllen. Diese Krystalle enthalten nach dem Trocknen bei + 100° kein Wasser. Sie werden in der Luft feucht, zerfliessen aber nicht. In kaltem wasserfreien Alkohol ist das Salz fast unauflöslich. Beim Glühen gibt es Wasser und schweflige Säure, indem durch Kohle geschwärztes Chlorkalium zurückbleibt. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	7,0	2	7,1
Wasserstoff	1,2	4	1,1
Chlor	21,2	2	21,0
Schwefel	18,9	2	19,0
Sauerstoff	23,5	5	23,8
Kali	28,2	1	28,0,


$= \ddot{K} + \dddot{S} + CH^2\ Cl.$

Das *Natronsalz* schiesst aus Alkohol, gleichwie das Kalisalz, in sternförmig zusammengewach-

seen Nadeln an, zerfliesst in der Luft und löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen auf.

Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt im Exsiccator in langen Prismen, welche in der Luft zerfliessen.

Das *Barytsalz* schiesst in kleinen rhombischen Tafeln an, schmeckt kühlend salzig und reagirt schwach sauer.

Das *Bleioxydsalz* krystallisirt im Exsiccator in feinen, seideglänzenden, in Klumpen zusammengewachsenen Nadeln, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure undurchsichtig sind und verwittert aussehen. Aber sie enthalten 1 At. Krystallwasser, welches bei + 100° daraus weggeht. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und schmeckt den Bleioxydsalzen ähnlich.

Das *Silberoxydsalz* ist sehr leicht löslich in Wasser, empfindlich gegen Licht und Wärme, und bildet im luftleeren Raume eine zähe Masse, welche Merkmahle von Krystallen bekommt, die in der Luft sogleich zerfliessen. Das Salz hat einen süsslichen metallischen Geschmack.

Methyl-Dithionsäure. Setzt man die Lösung des Kalisalzes von einer der vorhergehenden drei Säuren in 3 Theilen Wasser dem Durchgang eines elektrischen Stroms von zwei Bunsen'schen Paaren zwischen amalgamirten Zinkplatten aus, so wird das Chlor allmälig ganz gegen Wasserstoff ausgewechselt. Im Anfange entwickelt sich dabei kein Wasserstoffgas, aber die Flüssigkeit erhitzt sich stark, und erst wenn der grösste Theil von dem Chlor mit Zink und Zinkoxyd zu basischem Chlorzink verbunden ist, so fängt eine Entwickelung von Wasserstoffgas an, indem Zink an der

Methyl-Dithionsäure.

negativen Seite abgeschieden wird. Zur Vollendung der Verwandlung ist es dann am besten, das Zinkoxyd im Sieden durch kohlensaures Kali auszufällen, die filtrirte Flüssigkeit auf ihr früheres Volum zu verdunsten, und sie dann von Neuem dem elektrischen Strome auszusetzen. Kolbe wiederholte dies bei seinen Versuchen noch ein Paarmal, um über die Entfernung des Chlors recht sicher zu werden.

Er fand, dass eine Lösung von 1 Theil Kalium in 100 Th. Quecksilber dieselbe Wirkung hervorbrachte, und dass sich nicht eher Wasserstoffgas entwickelte, als bis der Austausch stattgefunden hatte. Zersetzt man aber damit von Anfang an oxalchlorid-dithionsaures Kali, so sind 6 At. Kalium auf 1 At. von dem Salze erforderlich, von denen sich 3 mit dem Chlor vereinigen und die übrigen 3 zu Kali oxydirt werden, auf Kosten von Wasser, dessen Wasserstoff mit der Säure zusammentritt. Es will scheinen, als eigne sich die Anwendung des Kalium-Amalgams am besten, um nach vorhergegangener Anwendung des elektrischen Stroms die Abscheidung des Chlors zu vollenden.

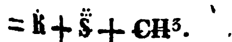
Die Methyl-Dithionsäure entsteht, wenn in der Oxalchlorid-Dithionsäure $= \ddot{\ddot{S}} + \text{C}Cl^3$ die 3 Aequivalente Chlor gegen 3 Aequivalente Wasserstoff ausgewechselt werden, wodurch der Paarling $\text{C}Cl^3$ in $\text{C}H^3$ verwandelt wird, so dass er nun die Zusammensetzung des Methyls hat. Die Methyl-Dithionsäure ist also $= \ddot{\ddot{S}} = \text{C}H^3$.

Die Reinigung des Kalisalzes und die Darstellung der Säure daraus geschieht ganz auf dieselbe

Weise, welche für die beiden vorhergehenden Säuren angeführt worden ist. Die durch Verdunsten, zuletzt bei + 120° concentrirte Methyl-Dithionsäure ist dickflüssig, geruchlos und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Zeigen sich Merkmahle davon, so rühren diese von einer Einmengung von ein wenig Kalisalz her, welches mit Ueberschuss an Säure anschiesst. In ihrer sauren Beschaffenheit und Vereinigungskraft steht sie der Oxalchlorid-Dithionsäure nicht nach. Erst über +130° fängt sie an braun und zersetzt zu werden. Sie bildet krystallisirende, in Wasser leicht auflösliche Salze.

Das *Kalisalz* schiesst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Alkohol in feinen zusammengewebten Krystallfasern an, durch welche die ganze Flüssigkeit erstarrt. Das ausgepresste Salz ist nach dem Trocknen bei + 100° wasserfrei. Es ist neutral und wird feucht in der Luft, aber nicht flüssig. In kaltem wasserfreien Alkohol löst es sich nicht auf und in siedendem nur wenig. Beim Glühen gibt es KS^2, Kohlenoxyd, Wasser und Kohle, so wie eine geringe Quantität von einem nicht untersuchten flüchtigen, stinkenden, schwefelhaltigen Körper. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	8,9	2	8,9
Wasserstoff	2,4	6	2,2
Schwefel	—	2	24,0
Sauerstoff	—	5	29,8
Kali	35,0	1	35,1


$= \dot{K} + \ddot{S} + CH^3$.

Zweifach-methyl-dithionsaures Kali, $\dot{K}\ddot{S}CH^3 + \dot{H}\ddot{S}CH^3$, schiesst aus einem concentrirten Gemische von dem neutralen Salze und der Säure in ziemlich grossen, vierseitigen Prismen an, welche sauer reagiren und schmecken und in der Luft zerfliessen.

Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt im Exsiccator in langen schmalen Prismen, welche in der Luft zerfliessen.

Das *Barytsalz* bildet sehr schöne, durchsichtige Tafeln, welche dem elaylchlorür-dithionsauren Salze sehr ähnlich sind. Es verändert sich nicht in der Luft.

Das *Zinkoxydsalz* wird durch Auflösen des Metalls in der Säure erhalten; dabei entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält ein Salz, welches mit Wasser in mehreren Verhältnissen anschiesst.

Das *Bleioxydsalz* schiesst im Exsiccator in grossen Prismen an, welche 1 At. Wasser enthalten, was bei $+100^0$ daraus weggeht, indem die Krystalle weiss und undurchsichtig werden.

Mit Ueberschuss an Bleioxyd erhält man ein *basisches*, in Wasser lösliches Salz, welches im luftleeren Raume zu einer amorphen Salzmasse eintrocknet, und dessen Lösung durch die Kohlensäure der Luft getrübt wird.

Das *Silbersalz* ist auflöslich und es verträgt die Verdunstung in der Wärme. Krystallisirt in dünnen durchsichtigen Blättern, welche kein Krystallwasser enthalten und welche nicht sehr empfindlich gegen Licht sind.

Die Methyl-Dithionsäure lässt sich nicht durch

Chlor im zerstreuten Lichte wieder in Oxalchlorid-Dithionsäure zurückführen, nicht einmal, wenn der Versuch im Frühlings-Sonnenschein geschieht.

Mit Aethyloxyd liess sich keine von den angeführten vier Säuren vereinigen.

Bei der rationellen Darstellung der Zusammensetzung dieser Säuren kann die Frage entstehen: enthalten sie Dithionsäure oder gehört die schweflige Säure dem Paarling an? Diese Frage steht im Zusammenhang mit dem, was wir über die Naphtalinschwefelsäure wissen, die sich auch als eine mit Naphtalin gepaarte Dithionsäure herausgestellt hat, aber bei deren Bereitung man einen Körper erhält, welcher aus Naphtalin und schwefliger Säure besteht in dem Verhältnisse, dass 1 Atom davon, verbunden mit 1 At. Schwefelsäure, Naphtalinschwefelsäure geben würde, wonach es also aussieht, als wäre dieser Körper der Paarling in der Naphtalinschwefelsäure und diese eine gepaarte Schwefelsäure. Dieselbe Frage kann auch hier aufgeworfen werden, aber es ist offenbar, dass wie sie auch beantwortet werden mag, dies keinen Einfluss auf die Erklärung der hier angeführten Versuche hat, indem diese dieselbe wird, auf welche Seite des + Zeichens in der rationellen Zusammensetzung der Säure man auch die schweflige Säure stellen wollte.

Wir werden weiter unten in der organischen Chemie wieder auf die Schlüsse zurückkommen, welche aus diesen wichtigen Versuchen gezogen werden können, in Bezug auf gepaarte Verbindungen und Verwandlung der Paarlinge, ohne dass diese dabei aus der Verbindung austreten.

Säuren aus schwefliger Säure, salpetriger Säure und Wasser.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 221, einige Angaben von Frémy über Verbindungen von einer weniger gewöhnlichen Zusammensetzung an, welche hervorgebracht werden, wenn schweflige Säure, salpetrige Säure und Alkali in Wasser mit einander in Berührung kommen. Dies ist jetzt von ihm vollständiger ausgeführt worden [1]), und die Versuche haben eine Menge von neuen Verbindungen veranlasst, sowohl von saurer als auch von neutraler Beschaffenheit, deren rationelle Zusammensetzung nicht leicht einzusehen ist. Die Arbeit ist ausgezeichnet durch zahlreiche, wie es scheinen will, wohl ausgeführte Versuche und durch eine grosse Anzahl von neu entdeckten und analysirten Verbindungen, von denen sie jedoch nur die umfasst, welche Säuren sind. Die neutralen sollen den Gegenstand einer andern Abhandlung ausmachen.

Dieser ausgezeichnete Chemiker entrichtet seinen Tribut an die Methode der neueren französischen chemischen Schule, mit Entdeckungen aufzutreten, indem er im Anfange seiner Abhandlung erklärt, dass diese Entdeckungen dadurch gemacht worden seien, dass er vorausgesehen habe, dass, gleichwie der Kohlenstoff in der organischen Zusammensetzung quaternäre Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff gibt, dies auch der Schwefel thun werde, und dass es in Folge dieses Voraussehens geschehen sei, dass er eine Menge von Säuren von Schwefel, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff gesucht und auch gefunden habe. Wie es

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 408.

sich mit diesem Voraussehen verhält, zeigt sich, wenn man die Zusammensetzungs-Ansichten in der letzten ausführlichen Abhandlung mit denen vergleicht, welche in den bereits vor 1 Jahr mitgetheilten Angaben enthalten sind, indem man dann aus dieser Vergleichung erfährt, dass das Voraussehen auf dem allein richtigen Wege gekommen ist, nämlich in Folge von schon lange fortgesetzten Versuchen.

Fremy nennt die bei seinen Versuchen hervorgebrachten Körper *Corps sulfazotés*.

Die Methode zur Hervorbringung dieser Körper besteht darin, dass man zuerst salpetrigsaures Kali bereitet, entweder durch angemessenes Glühen von Salpeter oder am besten dadurch, dass z. B. 500 Grammen Kalihydrat in Wasser aufgelöst und in dieser Lösung die gasförmigen Producte aufgefangen werden, die sich beim Auflösen von Stärke in Salpetersäure entwickeln, bis zur Sättigung des Alkali's. Die Lösung wird dann mit kaustischem Kali in der Proportion von 2 Theilen, zu dem Salz von 5 Th. Kali vermischt und schwefligsaures Gas hineingeleitet. Dadurch entsteht jetzt nicht ein Gemisch von schwefligsaurem und von salpetrigsaurem Kali, sondern beide Säuren wirken auf einander ein, und bringen unter ungleichen Umständen eine Menge von neuen Verbindungen hervor, deren Zusammensetzung ganz einfach durch 1 Atom salpetrige Säure und 3 At. Wasser, verbunden mit 1, 2, 3 u. s. w. bis zu 8 Atomen schwefliger Säure ausgedrückt werden kann, oder wenn man lieber will, durch 1 Aequivalent Ammoniak und 3 Atome Sauerstoff, verbunden mit 1 bis 8 Atomen Schwefelsäure. In

dieser Reihe sind jedoch nicht alle Glieder gefunden worden, aber Fremy zweifelt nicht an der Existenz der noch fehlenden. Es ist klar, dass diese Darstellung nicht den Zweck hat, die rationelle Zusammensetzung derselben darzulegen, sondern nur die Auffassung im Gedächtniss dem Leser zu erleichtern. Diese Säuren vereinigen sich sämmtlich mit mehr als mit 1 Atom Kali, und das sich damit Verbindende betrachtet Fremy als 1 Atom von der zusammengesetzten Säure. Am gewöhnlichsten nehmen sie 3 Atom Kali auf, zuweilen nur 2.

Diese Säuren besitzen ausserdem die Eigenthümlichkeit, dass sie sich nicht mit allen Basen hervorbringen lassen. Kali ist die einzige, welche sie am vollständigsten liefert. Natron bildet keine davon, sondern nur ein Gemenge von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Salz. Ammoniak und Kalk bringen nur einige gewisse Verbindungen hervor.

Fremy hat diesen Verbindungen neue Namen gegeben, mit der Bemerkung, dass diese nur als vorläufig gegebene betrachtet und in Zukunft gegen rationellere vertauscht werden müssten, so bald diese gegeben werden könnten. Da sich diese Namen nicht direct übersetzen lassen, so will ich ausser Fremy's Namen eine andere Nomenclatur hinzufügen, welche sich nach meiner Ansicht besser im Gedächtniss behalten lässt. Da diese Säuren die Grundstoffe von 1 Atom salpetriger Säure, 3 Atomen Wasser und 1 oder mehreren Atomen schwefliger Säure enthalten, so will ich mit dem empirischen Namen *Sulfazotige Säure* die Art bezeichnen, und mit einem hinzugefügten

Zahlwort die Anzahl der Atome von schwefliger Säure auf 1 At. salpetrige Säure und 3 At. Wasser bezeichnen. Wenn demnach das erste Glied ganz einfach sulfazotige Säure genannt wird, so können die übrigen zwei-, drei-, vier-, fünf u. s. w. sulfazotige Säure genannt werden, wodurch der Name zugleich die Zusammensetzung ausdrückt. In der Beschreibung befolge ich dieselbe Ordnung, wie Fremy.

Vier-sulfazotigsaures Kali, Sulfazotate de Potasse Fr., wird erhalten, wenn man nach der oben angeführten Weise 500 Grammen Kalihydrat mit salpetriger Säure sättigt, dann 200 Gr. Kalihydrat hinzugefügt und schwefligsaures Gas hineinleitet. Dabei entstehen allerdings zuerst die vorhergehenden Glieder in der Reihe, aber die Salze derselben sind so leicht auflöslich in der alkalischen Flüssigkeit, dass sich keins derselben daraus absetzt. Die Flüssigkeit erhitzt sich bei der Absorption des schwefligsauren Gases und erst nach einem längere Zeit fortgesetzten Hineinleiten desselben bildet sich das vier-sulfazotigsaure Kali, welches in seideglänzenden Nadeln anschiesst und zuletzt die ganze Flüssigkeit anfüllt. Die Abscheidung des Salzes beruht auf seiner Schwerlöslichkeit in der alkalischen Flüssigkeit von etwas grösserer Concentration. Man bringt es dann auf feine Leinwand (die Lauge ist so stark, dass sie den Zusammenhang des Papiers zerstört) und presst es darin aus. Das Liquidum gibt mit schwefliger Säure noch mehr von demselben Salze, aber sie muss dabei immer stark alkalisch erhalten werden, so dass man zuletzt noch mehr Kali hinzufügen muss. Es ist nicht möglich, die-

ses Salz vom überschüssigen Kali vollständig zu befreien, weil es durch reines Wasser zersetzt wird. Aber es kann mit einer starken Lauge von kaustischem Kali aufgelöst und umkrystallisirt werden, wodurch man es in langen, durchsichtigen Nadeln erhält, welche 1 Decimeter lang werden können und den Krystallen von Rhodankalium ähnlich aussehen. Durch reines Wasser theilt sich das Salz in drei- und fünf-sulfazotigsaures Kali, zu 1 Atom von jedem. Dieser Umstand kann selbst gute Veranlassung geben zu vermuthen, dass es im Ganzen ein Doppelsalz von beiden ist, welche durch die Auflösung getrennt werden. Diese Theilung findet aber auch zuweilen in der Kalilauge statt. Es ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Das Salz ist stark alkalisch und schmeckt kaustisch. Die Analyse dieses Salzes, welches so schwierig von Kalihydrat vollständig zu befreien ist, gab jedoch ein Resultat, welches genügend darlegt, dass in seiner Zusammensetzung die Grundstoffe enthalten sind zu $3\dot{K} + 3\dot{\bar{H}} + \ddot{\bar{N}} + 4S$, oder wie Fremy angibt zu $S^4\bar{N}H^6O^{14} + 3\dot{K}$.

Wird das Salz mit Wasser gekocht, so nimmt allmälig seine alkalische Reaction ab, es wird neutral und zuletzt sauer, indem sich Sauerstoff gasförmig entwickelt, und schwefelsaures Ammoniumoxyd in der Lösung übrig bleibt. Diese endliche Verwandlung in schwefelsaures Kali und in schwefelsaures Ammoniumoxyd durch Kochen ist ein gemeinschaftliches Resultat für alle Arten der sulfazotigen Säure. Fremy schliesst daraus, dass der Stickstoff in der Verbindung nicht als salpetrige Säure enthalten sei. Im Ganzen dürfte

jedoch die Ammoniakbildung wenig oder nichts über die Form beweisen, in welcher der Stickstoff hier vorhanden ist, weil bei einer Oxydation, wo Wasser und eine Säure des Stickstoffs gleichzeitig zersetzt werden, stets Ammoniak gebildet wird, und die Entwickelung von Sauerstoffgas kann schwerlich von einem anderen Körper als von salpetriger Säure herrühren.

Das feste Kalisalz wird beim Erhitzen auf einmal zersetzt, wobei es schwefelsaures Kali, schweflige Säure, Ammoniak und rothe Dämpfe bildet. Diese rothen Dämpfe scheinen ebenfalls nicht auszuweisen, dass der Stickstoff in der Verbindung mit Wasserstoff vereinigt enthalten ist, sondern dass Ammoniak vielmehr durch die Zersetzung der salpetrigen Säure gebildet wird.

Es glückte nicht, die vier-sulfazotige Säure mit Wasser und mit anderen Basen verbunden zu erhalten. Bei dem Uebertragen von dem Kali, von dem sie durch verdünnte stärkere Säuren nicht sogleich abgeschieden wird, bilden sich stets Schwefelsäure und Ammoniak, welche schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniumoxyd liefern. Dieselbe Veränderung findet statt, wenn man versucht, das Salz durch ein schwefelsaures Metalloxyd zu zersetzen.

Drei-sulfazotigsaures Kali, Sulfazite de Potasse Fr., entsteht aus dem vorhergehenden Salze, wenn man es in kaltem Wasser auflöst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, indem man ein wenig freies Alkali hinzugesetzt hat. Dabei schiesst zuerst ein schwer lösliches Salz an, welches fünf-sulfazotigsaures Kali ist, und die Mutterlauge enthält dann das drei-sulfazotigsaure Salz,

welches bei fortgesetzter freiwilliger Verdunstung ebenfalls anschiesst, aber nicht so regelmässig, dass die Form bestimmt werden konnte. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether, und besteht aus $3\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 3\,\ddot{S}$. Dieses Salz zeichnet sich von dem vorhergehenden durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sich die Säure darin von der Base trennt und unter Entwickelung von Stickoxydgas zerstört wird. Das feste Salz gibt beim Erhitzen rothe Dämpfe und eine unbedeutende Quantität Ammoniak. Wenn die Zersetzung dieses Salzes quantitativ studirt worden wäre, würde sie wahrscheinlich zu einem Resultat geführt haben, welches über die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungen hätte Licht werfen können. Fremy vermuthet, dass dieses Salz durch reines Wasser bei gewöhnlicher Lufttemperatur in zwei-sulfazotigsaures und in vier-sulfazotigsaures Kali zersetzt werden könnte, aber er hat diess noch nicht sicher darlegen können.

Ein Salz, welches Fremy *Metasulfazotate de Potasse* nennt, entsteht zuweilen, wenn man das zuerst angeführte Salz bereiten will, indem dann, anstatt dass man Krystalle von vier-sulfazotigsaurem Kali erhält, die Masse zu einer amorphen Gallert, welche wie Stärkekleister aussieht, erstarrt. Es bildet sich auch, wenn man eine Lösung von dem vier-sulfazotigsauren Salze aufkocht und erkalten lässt, wobei sie zu einer Gelée erstarrt. Dieses Salz kann nicht krystallinisch erhalten werden; man muss die Mutterlauge davon auspressen, und es bildet dann eine durch-

sichtige Masse, die weich wie Wachs ist. Es besteht aus $6\dot{K} + 6\dot{H} + 2\ddot{N} + 7\ddot{S}$. Diese Zahlen deuten offenbar auf ein Doppelsalz von zwei Kalisalzen, nämlich drei- und vier- sulfazotigsaures Kali, zu 1 Atom von jedem. Es wird auch durch Vermischung dieser Salze hervorgebracht; Fremy stellt diese Ansicht auf und er hat gezeigt, dass es in kaltem Wasser in diese beiden Salze getheilt wird. Erhitzt man das ausgepresste feste Salz bis zu + 50° oder 60°, so theilt es sich in einen krystallisirten Theil und in einen davon abfliessenden flüssigen. Der erstere ist basisches fünf-sulfazotigsaures Kali und der letztere eine Lösung von drei-sulfazotigsaurem Kali. Will man nachher das Salz trocken haben, so muss das Wasser im luftleeren Raume davon abgedunstet werden. Bei + 250° verwandelt sich das Salz sehr rasch in schwefligsaures Kali, unter Entwickelung von Ammoniak und schwefliger Säure. Fremy hat nicht gezeigt, wo bei dieser Gelegenheit das 8te Atom schwefliger Säure herkommt.

Fünf-sulfazotigsaures Kali. Fremy nennt dieses Salz Sulfazotate de Potasse basique, ungeachtet dasselbe, gleichwie die übrigen, 3 Atome Kali auf 1 Atom von der Säure enthält, aber deswegen, weil ein anderes existirt, welches nur 2 Atome Kali enthält, und welches keine alkalische Reaction besitzt. Er bemerkt, dass kein Grund vorhanden sei, das letztere als ein saures zu betrachten. Folgerichtiger wäre es gewesen, alle diese Salze mit 3 Atomen Kali, welche auf kaustisches Kali reagiren und schmecken, basische zu nennen, und, da beweisbar ein neutrales Salz existirt, die Existenz auch von solchen bei den

Fünf-sulfazotigsaures Kali.

übrigen Säuren vorauszusetzen, mit demselben Rechte, wie er die Existenz von quaternären Säuren voraussetzt, welche jedoch nur Bestand in ihrer Verbindung mit überschüssigem Kali besitzen.

Dieses Salz ist es, welches bei der Bereitung der vorhergehenden zuerst anschiesst. Leichter und in grösserer Quantität wird es jedoch erhalten, wenn man bei der Bereitung des vier-sulfazotigsauren Kali's in dem Zeitpunkte, wo sich dieses abzusetzen anfängt, mehr Wasser hinzufügt, so dass sich das abgesetzte Salz wieder auflöst, und schweflige Säure fortwährend hineinleitet. Die Flüssigkeit erhitzt sich und muss alkalisch erhalten werden, damit keine freie schweflige Säure darin entsteht. Die Masse fängt bald an, durch harte und glänzende Krystalle von dem gesuchten Salze trübe zu werden, wodurch sie zuletzt erstarrt. Diese Krystalle werden durch Auflösen und Umkrystallisiren mit einer Lauge von kaustischem Kali gereinigt, indem sie durch reines Wasser zerstört werden. Das Salz krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, welche zuweilen gross werden, schwach kaustisch alkalisch schmecken, sich leicht in Wasser auflösen, aber unlöslich in Alkohol und in Aether sind. Sie vertragen $+ 140^0$ ohne sich zu zersetzen, und sie werden nur schwierig durch Wasser zersetzt, so dass dieses Salz zu den festeren von diesen Verbindungen gehört. Seine Zusammensetzung kann durch $3\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 5\ddot{S}$ ausgedrückt werden, welche Fremy mit $3\dot{K} + NH^3S^5O^{15}$ gibt, ungeachtet er bemerkt, dass die-

ses Salz, bis zu + 200° erhitzt, auf ein Mal mit Heftigkeit zersetzt wird, ein Umstand, welcher an die rasche Zersetzung des pikrinsalpetersauren und amilsalpetersauren Kali's erinnert, wobei Stickoxyd, schwefelsaures Ammoniak und schweflige Säure entwickelt werden. Diese heftige Zersetzung kann von nichts Anderem abhängen, als von der momentanen Oxydirung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure auf Kosten der salpetrigen Säure, welche Schwefelsäure dann mit dem Kali verbunden bleibt, und hieraus geht deutlich hervor, dass sich der Stickstoff in dieser Verbindung mit Sauerstoff verbunden erhalten hat.

Das sogenannte *neutrale* fünf-sulfazotigsaure Kali wird erhalten, wenn man eine Lösung des vorhergehenden Salzes mit einer verdünnten Säure versetzt, welche gerade hinreicht, eines von den 3 Atomen Kali zu sättigen, wodurch dann ein Salz aus $2\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 5\ddot{S}$ entsteht. Dieselbe Wirkung wird selbst von den schwächsten Säuren, z. B. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff hervorgebracht, aber am vortheilhaftesten von allen bedient man sich zur Sättigung des Alkali's der Essigsäure, weil ein geringer Ueberschuss von dieser Säure nicht das neutralisirte Salz zu zersetzen vermag, während stärkere Säuren sogleich das zersetzen, wovon sie mehr als 1 Atom Kali weggenommen haben. Salpetersäure kann gar nicht angewandt werden, weil sie sogleich zersetzt wird und die Bildung von Schwefelsäure veranlasst, selbst die geringste Quantität, welche davon hinzugesetzt wird.

Wird das neutrale Salz aus dem basischen durch einen Zusatz von Essigsäure bereitet, so

darf die Lösung nicht warm sein, indem sonst die Essigsäure wie eine stärkere Säure wirkt, so dass sich Stickoxydgas entwickelt und Schwefelsäure gebildet wird. Gleich nach der Vermischung mit Essigsäure fängt das neutrale Salz an, sich reichlich in Krystallen abzuscheiden.

Fremy gibt an, dass das neutrale Salz auch erhalten werden könne, wenn man die Auflösung des basischen Salzes kocht, bis es aufhört alkalisch zu reagiren und gerade anfängt sauer zu werden; beim Erkalten schiesst dann das neutrale Salz daraus an. In diesem Falle wird natürlicherweise ein Theil von der zusammengesetzten Säure zerstört, indem sich Schwefelsäure zur Sättigung des dritten Atoms Kali bildet. Aber an einer anderen Stelle gibt er an, dass das neutrale Salz durch warmes Wasser zersetzt wird, so dass eine sehr gut moderirte Temperatur erforderlich ist, wenn nicht ein guter Theil davon zerstört werden soll.

Das neutrale Salz krystallisirt mit vieler Regelmässigkeit, längliche Octaëder bildend, welche 2 Atome Krystallwasser enthalten, von denen es nicht angegeben wird, ob sie durch Wärme entfernt werden können. Das Salz ist viel weniger leicht löslich in Wasser, als das basische, aber unlöslich in Alkohol und in Aether. Durch hinzugesetztes Kalihydrat verwandelt es sich wieder in das basische Salz. Bei + 200° wird es zersetzt, indem schwefelsaures Kali zurückbleibt und schweflige Säure und Ammoniak entwickelt werden. Dies möchte jedoch nur sehr allgemein ausgedrückt sein, denn die Schwefelsäure, welche mit dem Kali verbunden zurückbleibt, hat

nicht mehr als 2 Atome Sauerstoff wegnehmen können, und dadurch wird es nicht begreiflich, welchen Weg der grösste Theil von dem Stickstoff genommen hat, da dieser nur einem geringen Theil nach in Ammoniak verwandelt werden konnte. Auch die Zersetzung dieses Salzes in erhöhter Temperatur muss, wenn die Producte dabei quantitativ bestimmt werden, Vieles über die rationelle Zusammensetzung aufklären können.

Die Auflösung des neutralen Salzes verträgt nicht das Kochen, indem dieses es zersetzt und zweifach-schwefelsaures Kali gebildet wird, und ausserdem ein sulfazotigsaures Salz von einer anderen Zusammensetzung entsteht. Die Lösung in Wasser fällt nicht die Salze von Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd, und wird das Gemische verdunstet, so krystallisiren die vermischten Salze jedes für sich aus. Salpetersäure und Chlor zerstören es. Das feste und trockne Salz wird allmälig zersetzt, selbst in einer verschlossenen Flasche, wobei es neue Producte bildet, welche weiter unten angeführt werden sollen.

Basische Doppelsalze von fünf-sulfazotiger Säure. Das basische fünf-sulfazotigsaure Kali gibt mit verschiedenen Metalloxyden Niederschläge, deren Zusammensetzung häufig veränderlich ist, vermuthlich in Folge der Zersetzung eines Theils der Säure bei ihrer Uebertragung von dem Kali, aber im Allgemeinen nähern sie sich einer Verbindung von 3 Atomen Oxyd mit 1 Atom Säure. Einige dagegen fällen wahre basische Doppelsalze.

Ein *Doppelsalz mit Bleioxyd* wird erhalten, wenn man die warme Lösung des basischen Ka-

lisalzes mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt. Der Niederschlag löst sich anfänglich wieder auf, aber zuletzt setzt er sich krystallinisch ab, als fast unlöslich in Wasser und in Alkohol. Er besteht aus 2 Atomen von dem basischen Kalisalze, verbunden mit 3 Atomen Bleioxyd $= 2(3\dot{K} + 8\dot{H} + 3\ddot{N} + 5\ddot{S}) + 3\dot{Pb}$. Das Salz wird beim Erhitzen bis zu einem gewissen Punkte augenblicklich zersetzt, und es lässt dann schwefelsaures Kali und schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Wenn sich dieses Salz bildet, so wird die Lösung sauer und gibt nach dem Verdunsten das neutrale Kalisalz. Fällt man mit Bleiessig, so erhält man denselben Niederschlag, wie mit Bleizucker, aber in grösserer Menge.

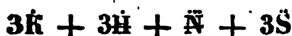
Aus einer Lösung des neutralen Kalisalzes scheidet Bleiessig ein weisses unlösliches Salz ab, welches aber beim Waschen leicht zerstört wird. Fremy suchte es zu analysiren und er betrachtet es als aus $\dot{K} + 5\dot{Pb} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 5\ddot{S}$ zusammengesetzt.

Ein *Doppelsalz mit Baryterde* wird erhalten, wenn man die Lösung des basischen Kalisalzes mit einer Lösung von einem Barytsalz vermischt. Die Verbindung ist anfangs gelatinös, wird aber dann krystallinisch. Aus der filtrirten Flüssigkeit bekommt man durch Verdunsten neutrales fünf-sulfazotigsaures Kali. Der Baryt-Niederschlag verträgt nicht anhaltendes Waschen, indem es bald anfängt sich zu zersetzen. Er besteht aus $(3\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 5\ddot{S}) + (6\dot{Ba} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 5\ddot{S})$.

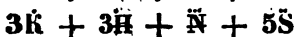
Selbst Barytwasser fällt aus dem Kalisalze ein Doppelsalz, welches Kali und Baryt enthält.

Das basische Kalisalz wird weder durch Strontian- noch durch Kalksalze gefällt.

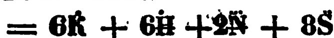
Doppelsalz von drei- und fünf-sulfazotigsaurem Kali. Dieses Salz, wiewohl es Fremy als ein Doppelsalz betrachtet, hat doch von ihm den besondern Namen *Matasulfazotate de Potasse* erhalten. Es besteht aus:



$$3\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 3\ddot{S}$$



$$3\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 5\ddot{S}$$



$$= 6\dot{K} + 6\dot{H} + 2\dddot{N} + 8\ddot{S}$$

Es wird zuweilen als ein zufälliges Product bei den Operationen zur Bildung des fünf-sulfazotigsauren Kali's erhalten, wobei es sich aus der Lösung in Gestalt von weichen Schuppen absetzt. Man erhält es auch, wenn die Lösungen der beiden Salze vermischt werden. Es ist wie jedes seiner Salze für sich, stark alkalisch, die Salze werden beim Auflösen in reinem Wasser getrennt und durch dieses zersetzt. Sie erhalten sich nur, wenn das Wasser freies Kalihydrat enthält.

Sowohl das basische als auch das neutrale fünf-sulfazotigsaure Kali erleiden bei der Aufbewahrung selbst in verschlossenen Gefässen allmälig eine Veränderung. Das basische Salz kann ein oder zwei Monate lang aufbewahrt werden, aber es fängt zuletzt an, trübe und spröde zu werden, und zuletzt zerfällt es beim Druck zu Pulver, welches sauer ist. Das neutrale Salz erleidet diese Veränderung schon in einigen Tagen. Die Veränderung besteht darin, dass sich die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, auf Kosten

der salpetrigen Säure, welche saures schwefelsaures Kali bildet, indem ein anderes Kalisalz entsteht, welches auf 1 Atom Kali, ausser den Bestandtheilen von 1 Atom $\dddot{N}$ und $3\dot{H}$, 2 Atome Schwefel und 1 Atom Sauerstoff oder $\dot{S}$, welches bis jetzt im isolirten Zustande unbekannt ist, enthält.

Ganz dieselben Körper entstehen durch Kochen der Lösungen dieser Salze, langsam aus dem basischen und sehr rasch aus dem neutralen.

Fremy nennt die Säure *Acide sulfazidique* und das Salz *Sulfazidate de Potasse.* Wir wollen sie *Sulfazinsäure* nennen.

Sulfazinsäure. Diese Säure wird auf die Weise erhalten, dass man neutrales oder basisches fünf-sulfazotigsaures Kali einige Minuten lang kocht, bis es stark sauer geworden ist, und dann die Lösung genau mit kaustischem Ammoniak sättigt. Die Schwefelsäure wird nun daraus mit einer Lösung von Chlorbarium niedergeschlagen und der gefällte schwefelsaure Baryt abfiltrirt. Wird darauf Barytwasser in die Flüssigkeit getropft, so scheidet sich das basische Barytsalz der neuen Säure daraus ab, welches mit Wasser ausgewaschen und dann durch eine richtig getroffene Quantität Schwefelsäure zersetzt werden kann, um die neue Säure zu erhalten.

Sie ist nach dem Verdunsten in gelinder Wärme scharf sauer, kann nicht krystallisirt erhalten werden, und löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen auf. Ihre empirische Zusammensetzung nach den Grundstoffen ist $= S^2H^6N^2O^7$, d. h. sie enthält die Grundstoffe für 1 Aequivalent Am-

moniak, 2 Atome Schwefelsäure und 1 Atom Sauerstoff im Ueberschuss. Wird dieses Atom Sauerstoff durch 1 Atom Wasser ersetzt, so hat man zweifach-schwefelsaures Ammoniumoxyd. Hierbei findet der höchst merkwürdige Umstand statt, dass sich, wenn man die Lösung der Sulfazinsäure kocht, Sauerstoffgas entwickelt und zweifach-schwefelsaures Ammoniumoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt. Die Neigung der Säure zu dieser Verwandlung ist so gross, dass die Lösung derselben sie schon bei der Aufbewahrung ohne Erwärmung allmälig erfährt. Aber dann entwickelt sich der Sauerstoff nicht gasförmig, sondern er bildet Wasserstoffsuperoxyd, welches von der Flüssigkeit aufgelöst wird. Setzt man zu dieser Säure, selbst in einer sehr verdünnten Lösung, Pulver von Mangansuperoxyd, so löst sich dieses ohne alle äussere Erwärmung aber unter brausender Entwickelung von Sauerstoffgas darin auf, und die Flüssigkeit enthält dann ein Manganoxydulsalz aufgelöst. Fremy gibt jedoch nicht an, ob dieses ein schwefelsaures oder sulfazinsaures ist. Das erstere scheint aber der Fall sein zu müssen.

Das *Kalisalz* wird durch genaue Sättigung der Säure mit Kali erhalten. Es schiesst in regelmässigen, sechsseitigen Tafeln an, ist völlig neutral, leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Es besteht aus $\dot{K} + S^2H^6N^2O^7$. Beim Erhitzen verwandelt es sich in zweifach-schwefelsaures Kali, unter Entwickelung von Ammoniakgas und von Sauerstoffgas. Vermischt man die Lösung desselben mit kaustischem Alkali, so entwickelt sie beim Kochen Ammoniakgas und

und Sauerstoffgas. Aber dagegen reducirt dieses Salz augenblicklich die Salze von Gold, Silber und Kupfer. Bei einem Körper, welcher Sauerstoff im Ueberschuss enthält und diesen leicht verliert, ist diese Reaction unbegreiflich, da sie nicht mit einer Entwickelung von Sauerstoffgas begleitet ist, worüber jedoch Fremy kein Wort anführt. Dagegen gibt er an, dass Braunstein aus einer warmen Auflösung des Kalisalzes Sauerstoffgas mit Brausen entwickelt.

Das *Barytsalz*, welches durch Barytwasser niedergeschlagen wird, wie im Vorhergehenden angeführt wurde, ist krystallinisch, wenig löslich in Wasser, basisch und reagirt schwach alkalisch. Das Salz besteht aus $\dot{B}a^2 + S^2H^6N^2O^7$. Beim Erhitzen wird es mit Lebhaftigkeit zersetzt, indem es neutralen schwefelsauren Baryt, Ammoniak und Sauerstoffgas gibt.

Die Bildung der Sulfazinsäure aus neutralem fünf-sulfazotigsaurem Kali erklärt sich leicht durch folgendes Schema: $2\dot{K} + S^5H^6N^2O^{16} = \dot{K}\dddot{S}^3 + \dot{K}S^2H^6N^2O^7$, wobei dann zugleich 2 Atome Wasser aus der Flüssigkeit aufgenommen werden, um sich mit 2 Atomen Schwefelsäure in dem sauren schwefelsauren Salze zu vereinigen.

Fremy stellt die Ansicht auf, dass die Zusammensetzung dieser Säure $= NH^3 + \overset{.......}{S}$ sein könnte, d. h. dass sie eine Ueberdithionsäure wäre, ein Seitenstück zur Ueberchlorsäure $= \overset{.......}{Cl}$, verbunden mit Ammoniak. Die Reactionen stimmen wohl mit einer solchen Ansicht überein, aber Fremy, welcher auf alle Weise darzulegen sucht, dass diese ganze Klasse von Säuren von quater-

nären Säuren ausgemacht werde, nach Art der organischen Natur (vermuthlich nach der Theorie von den chemischen Typen), fügt hinzu, dass er niemals zugegeben habe, dass Reactionen etwas über die Vereinigungsweise (Groupement moleculaire) auszuweisen im Stande seien. Diese Reactionen sind jedoch fast das einzige Mittel, das wir haben, um Etwas darüber zu erfahren. Man kann sich darüber noch eine andere, aber in der That weniger einfache Vorstellung machen, nämlich dass sie eine Amidschwefelsäure sei, verbunden mit 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd, d. h. eine Schwefelsäure, welche eine Verbindung von dem Amid der Schwefelsäure mit 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd zum Paarling hat $= \dot{H}NH^2\ddot{S} + \dddot{S}$; die Schwefelsäure ist darin das wirksame Oxyd, welches sich mit Basen vereinigt, indem der Paarling mit in die Verbindung eintritt. Auch diese Verbindung erklärt alle Reactionen und vor allem die Eigenschaft des Mangansuperoxyds, so wohl aus der Säure als auch aus den neutralen Salzen derselben Sauerstoffgas zu entwickeln. Aber wenn man auch in Fällen wie dieser auf eine richtige Vermuthung gekommen sein sollte, so hat man doch keine Anleitung zu erkennen, ob man sie getroffen hat, weil man keine bekannte Seitenstücke dazu hat. Wir müssen uns also bis auf Weiteres mit der empirischen Zusammensetzung dieser höchst interessanten Säure begnügen.

Sulfazalsaures Kali.

Wird fünf-sulfazotigsaures Kali, neutrales oder basisches, mit braunem Bleioxyd oder mit Silberoxyd vermischt, so verliert das erstere die Hälfte, und das letztere seinen ganzen Sauerstoffgehalt. Die Flüssigkeit wird warm und färbt sich tief

veilchenblau. Filtrirt und der freiwilligen V
dunstung überlassen setzt sie gelbe Krystallsch
pen ab, welche dem Jodblei ähnlich aussel
Die Flüssigkeit verliert dabei ihre Farbe. Di
Schuppen sind ein neues Kalisalz, welches Fre
Sulfzilate de Potasse nennt, was ich mit *su*
zalsaurem Kali übersetzen will, um in der A
sprache eine grössere Verschiedenheit zwisc
diesem Namen und dem der vorhergehenden Sä
zu veranlassen, als in der französischen Nomen
tur, worin sie sich nur durch einen einzigen Co
nanten unterscheiden. Dieses Salz besteht n
dem allgemeinen Ausdruck in diesen Zusamm
setzungs-Vergleichungen aus $2\dot{K} + \dot{H} + \ddot{N} +$ 4
und es unterscheidet sich also von dem der vi
sulfazotigen Säure nur dadurch, dass die Form
2 Atome Wasser weniger enthält. Ausgedrüc
nach der Anzahl der Grundstoffe in der Säu
wird die Formel folgende: $2\dot{K} + S^4H^2N^2O^{1}$
Bei der Behandlung des fünf-sulfazotigsauren K
li's mit Silberoxyd oxydirt sich 1 Atom schwe
lige Säure darin zu Schwefelsäure, welche zu
gleich mit 2 Atomen Wasser aus der Verbindun
austritt, wo dann die Sulfazalsäure übrigbleibt.

Dieses Salz besitzt folgende Eigenschaften
Es bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sich schwe
in kaltem, aber viel leichter in warmem Wasse
auflösen und damit eine schön violett gefärbte Lö
sung geben, die beim Krystallisiren des Salze
wieder verschwindet. In Alkohol ist es unauf
löslich. Erhitzt man es in einem an dem eine
Ende zugeblasenen Rohr, so zersetzt es sic
schon in sehr geringer Hitze mit einer Art Ex
plosion und mit sich dabei entwickelnden Däm

pfen, welche ammoniakalisch riechen. Kocht man die Lösung desselben, so wird sie stark sauer, sie entwickelt Sauerstoffgas, und dann enthält sie saures schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniumoxyd. Zuweilen bleibt der Sauerstoff in der Flüssigkeit zurück in Gestalt von Wasserstoffsuperoxyd. Bei einem Ueberschuss an Alkali in der Flüssigkeit wird das Salz weit schwieriger zersetzt. Durch organische Stoffe wird es ungefähr auf dieselbe Weise zerstört, wie mangansaures und eisensaures Kali. Auf die Haut getropft bringt es denselben unangenehmen Geruch hervor, welcher von den Salzen dieser Metallsäuren bewirkt wird. Ueberlässt man seine Lösung längere Zeit sich selbst in einer verschlossenen Flasche, so entwickelt sich daraus Stickoxydgas. Bleibt die Lösung aber in offener Luft stehen, so wird sie stark sauer. Diese Versuche weisen offenbar aus, dass sich der Stickstoff in dieser Verbindung im oxydirten Zustande befindet, und dass die schweflige Säure seine Verbindung zu Stickoxydgas reducirt, welches, wenn es langsam hervorgebracht und dabei von der Luft berührt wird, daraus Sauerstoff aufnimmt und in Säure übergeht.

Dieses Kalisalz gibt mit Metalloxydsalzen Niederschläge, wobei aber die Säure eine Zersetzung erleidet, so dass sie sich nicht in den Niederschlägen wieder findet. Worin diese Veränderung besteht, scheint nicht untersucht zu sein.

Sechssulfazotsäure.

Beim Behandeln des basischen fünf-sulfazotigsauren Kali's mit überschüssigem Silberoxyd im Sieden findet eine noch weitere Veränderung statt, indem ausser dem vorhergehenden Salze noch ein

veilchenblau. Filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen setzt sie gelbe Krystallschuppen ab, welche dem Jodblei ähnlich aussehen. Die Flüssigkeit verliert dabei ihre Farbe. Diese Schuppen sind ein neues Kalisalz, welches Fremy *Sulfzilate de Potasse* nennt, was ich mit *sulfazalsaurem Kali* übersetzen will, um in der Aussprache eine grössere Verschiedenheit zwischen diesem Namen und dem der vorhergehenden Säure zu veranlassen, als in der französischen Nomenclatur, worin sie sich nur durch einen einzigen Consonanten unterscheiden. Dieses Salz besteht nach dem allgemeinen Ausdruck in diesen Zusammensetzungs-Vergleichungen aus $2\dot{K} + \dot{H} + \ddot{N} + 4\dot{S}$, und es unterscheidet sich also von dem der viersulfazotigen Säure nur dadurch, dass die Formel 2 Atome Wasser weniger enthält. Ausgedrückt nach der Anzahl der Grundstoffe in der Säure wird die Formel folgende: $2\dot{K} + S^4H^2N^2O^{12}$. Bei der Behandlung des fünf-sulfazotigsauren Kali's mit Silberoxyd oxydirt sich 1 Atom schweflige Säure darin zu Schwefelsäure, welche zugleich mit 2 Atomen Wasser aus der Verbindung austritt, wo dann die Sulfazalsäure übrigbleibt.

Dieses Salz besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sich schwer in kaltem, aber viel leichter in warmem Wasser auflösen und damit eine schön violett gefärbte Lösung geben, die beim Krystallisiren des Salzes wieder verschwindet. In Alkohol ist es unauflöslich. Erhitzt man es in einem an dem einen Ende zugeblasenen Rohr, so zersetzt es sich schon in sehr geringer Hitze mit einer Art Explosion und mit sich dabei entwickelnden Däm-

pfen, welche ammoniakalisch riechen. Kocht man die Lösung desselben, so wird sie stark sauer, sie entwickelt Sauerstoffgas, und dann enthält sie saures schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniumoxyd. Zuweilen bleibt der Sauerstoff in der Flüssigkeit zurück in Gestalt von Wasserstoffsuperoxyd. Bei einem Ueberschuss an Alkali in der Flüssigkeit wird das Salz weit schwieriger zersetzt. Durch organische Stoffe wird es ungefähr auf dieselbe Weise zerstört, wie mangansaures und eisensaures Kali. Auf die Haut getropft bringt es denselben unangenehmen Geruch hervor, welcher von den Salzen dieser Metallsäuren bewirkt wird. Ueberlässt man seine Lösung längere Zeit sich selbst in einer verschlossenen Flasche, so entwickelt sich daraus Stickoxydgas. Bleibt die Lösung aber in offener Luft stehen, so wird sie stark sauer. Diese Versuche weisen offenbar aus, dass sich der Stickstoff in dieser Verbindung im oxydirten Zustande befindet, und dass die schweflige Säure seine Verbindung zu Stickoxydgas reducirt, welches, wenn es langsam hervorgebracht und dabei von der Luft berührt wird, daraus Sauerstoff aufnimmt und in Säure übergeht.

Dieses Kalisalz gibt mit Metalloxydsalzen Niederschläge, wobei aber die Säure eine Zersetzung erleidet, so dass sie sich nicht in den Niederschlägen wieder findet. Worin diese Veränderung besteht, scheint nicht untersucht zu sein.

Beim Behandeln des basischen fünf-sulfazotigsauren Kali's mit überschüssigem Silberoxyd im Sieden findet eine noch weitere Veränderung statt, indem ausser dem vorhergehenden Salze noch ein Sechssulfazotsäure.

anderes gebildet wird, welches Fremy *Metasulfazilate de Potasse* genannt hat, und welches ich in Uebereinstimmung mit der im Vorhergehenden angenommenen Nomenclatur *sechs-sulfazotsaures Kali* nennen will, weil die Grundstoffe desselben zu $3\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{\ddot{N}} + 6\ddot{S}$ zusammengepaart werden können, so dass es also mehr Sauerstoff enthält, als bloss der salpetrigen oder bloss der schwefligen Säure entspricht. Nach den Grundstoffen wird die empirische Formel $= 3\dot{K} + S^6H^6N^2O^{20}$. Bei dieser Gelegenheit werden aus 2 Atomen von dem basischen fünf-sulfazotigsauren Kali gebildet: 1 Atom sulfazalsaures Kali, welches nur 4 Atome Schwefel enthält, und 1 Atom sechs-sulfazotsaures Kali, welches das 1 Atom Schwefel aufnimmt und ausserdem noch 2 Atome Sauerstoff, mag man nun im Uebrigen annehmen, dass sich diese mit der salpetrigen Säure zu Salpetersäure, oder mit 2 Atomen schwefliger Säure zu 2 Atomen Schwefelsäure vereinigt haben. Hierbei muss ich jedoch bemerken, dass diese Darstellung des inneren Vorganges nur berechnet ist und dass sich dieser vielleicht in der Wirklichkeit anders verhält, denn das sulfazalsaure Kali wird bei der Operation ganz zerstört und die Flüssigkeit verliert dabei ihre Farbe. Nach dem Verdunsten setzt die Flüssigkeit sechs-sulfazotsaures Kali in Krystallen ab, welche sehr regelmässige rhombische Prismen sind, isomorph mit denen des basischen fünf-sulfazotigsauren Kali, aber sie unterscheiden sich doch von diesen durch eine vollkommener ausgebildete Form. Das Salz ist farblos, hat wenig Geschmack, ist völlig neutral und löst sich leicht in Wasser. Es

besitzt viele Beständigkeit, seine Auflösung verträgt das Aufkochen und wird erst durch lange fortgesetztes Kochen zerstört, gleichwie die übrigen Salze. Beim Erhitzen in trockner Gestalt verwandelt es sich in saures schwefelsaures Kali, indem es nach Ammoniak riechende Dämpfe entwickelt. Säuren üben darauf wenig oder keine zersetzende Wirkung aus, aber Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet daraus Fluorkieselkalium ab, und die Sechs-sulfazotsäure (oder ein saures Salz davon) wird dann in der Flüssigkeit frei. Inzwischen erhält sich diese nur wenig Augenblicke, indem sie sich bald zersetzt in Schwefelsäure, Ammoniak und in Sauerstoffgas.

Mit Metalloxydsalzen gibt das sechs-sulfazotsaure Kali keine Niederschläge, ausser mit Bleiessig, welcher daraus ein basisches Doppelsalz von Kali und Bleioxyd niederschlägt, welches jedoch beim Waschen zersetzt wird.

Doppelsalz von fünf-sulfazotigsaurem Kali mit schwefligsaurem Kali.

Noch ein anderes Salz wird erhalten, wenn man die Lösungen von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali mit einander vermischt, wobei es in seideglänzenden Nadeln niederfällt. Es ist jedoch nicht ein einfaches Doppelsalz von jenen beiden Salzen, sondern die beiden niedrigeren Säurestufen haben auf einander eingewirkt, so dass diese Krystalle aus $4\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 8\ddot{S}$ bestehen, und demnach *acht-sulfazotigsaures Kali* genannt werden können. Fremy hat es auch als ein einfaches Salz betrachtet, welches er *Sulfammonate de Potasse* und die Säure darin *Acide Sulfammonique* nennt. Diese Benennung ist jedoch in sofern irreführend, als das Salz offenbar ein Doppelsalz ist, welches daraus hervorgeht, dass es

8*

völlig neutral ist, wiewohl es auf 1 Atom von der Säure 4 Atome Kali enthält, während dagegen die Salze der übrigen Säuren mit 3 Atomen Kali kaustisch alkalisch schmecken. Am besten und in grösster Menge wird es erhalten, wenn man fünf-sulfazotigsaures Kali und schwefligsaures Kali vermischt, aber im Allgemeinen auch mit drei- und vier-sulfazotigsaurem Kali. Es besteht aus zwei neutralen Salzen, welche sein können, entweder:

1 Atom neutrales fünf-sulfazotigsaures Kali



$$= 2\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 5\ddot{S}$$

1 At. Sesquisulfit von Kali $= 2\dot{K} \qquad + 3\ddot{S}$



$$= 4\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 8\ddot{S},$$

oder wenn man lieber das schwefligsaure Kali in 2 Atome neutrales Salz verwandeln und 1 Atom $\ddot{S}$ auf die andere Säure übertragen will, so wird diese dadurch zu sechs-sulfazotiger Säure. Im Uebrigen kann es nicht entschieden werden, ob die eine Ansicht wahrscheinlicher als die andere ist.

Die beste Bereitung dieses Salzes besteht nach Fremy darin, dass man wie bei der Bereitung des fünf-sulfazotigsauren Kali's verfährt, dass man aber so viel Wasser anwendet, dass sich dieses Salz nicht in dem Maasse, als es sich bildet, abscheiden kann. Nachdem seine Bildung aufgehört hat und alle salpetrige Säure eingetreten ist, fährt die schweflige Säure fort, sich mit dem freien Kali zu vereinigen zu schwefligsaurem Kali, welches sich dann mit dem fünf-sulfazotigsauren Kali zu dem schwerlöslichen Doppelsalze vereinigt, welches auskrystallisirt.

Dieses Salz schiesst in feinen glänzenden Nadeln

an, welche in Wasser so schwerlöslich sind, dass sie mit kaltem Wasser ausgewaschen werden können, worauf man sie wohl auswäscht und im luftleeren Raume trocknet. Es enthält 3 Atome oder 5 Procent Krystallwasser, welches bei 140° daraus weggeht, aber es ist nicht angeführt worden, ob das so getrocknete Salz beim Wiederauflösen in Wasser das ursprüngliche Salz wiedergibt. Das Salz ist viel auflöslicher in warmem als in kaltem Wasser: bei + 23° bedarf es 50 Theile Wasser zu seiner Auflösung und bei + 40° bis +50° ist es noch leichter löslich darin, so dass die Lösung beim Erkalten krystallisirt. Aber über + 50° kann die Lösung nicht erwärmt werden, ohne dass das Salz sauer wird und eine andere Verbindung entsteht. Beim Kochen entwickelt die Lösung schweflige Säure, worauf zweifach-schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniumoxyd in der Lösung zurückbleiben.

Mit einem Ueberschuss an kaustischem Kali erhält sich das Salz viel besser und man kann es dann ohne Zersetzung kochen. Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet das Kali aus seiner Lösung ab, aber die Säuren wirken dann sogleich aufeinander ein, indem sie Schwefelsäure und Ammoniak bilden und schweflige Säure abgeschieden wird.

Man erhält *dasselbe Doppelsalz mit Ammoniumoxyd*, wenn bei der Bereitung auf ähnliche Weise kaustisches Ammoniak angewandt wird. Das Salz scheidet sich zuletzt in aus äusserst feinen Krystallen zusammengewachsenen Scheiben ab; seine Form konnte nicht bestimmt werden. Es ist schwach alkalisch, viel leichter löslich als das Kalisalz und enthält kein Krystallwasser. Beim

Erhitzen wird es in schwefelsaures Ammoniumoxyd zersetzt. Im feuchten Zustande in der Luft aufbewahrt, wird es bald sauer und, gleichwie das Kalisalz, in ein anderes Salz verwandelt, worüber weiter unten ein Weiteres. In der Wärme geschieht dieses augenblicklich. Das Salz kann nicht unverändert aufbewahrt werden, wenn man es nicht mit kaustischem Ammoniak übergossen hat.

Die Lösung des Kali-Doppelsalzes, bereitet mit lauwarmem Wasser, gibt mit Chlorbarium einen krystallinischen Niederschlag, welcher 3 At. Baryterde und 1 At. Kali auf die verbundenen Säuren und 6 At. Krystallwasser enthält. Das Ammoniumoxydsalz gibt eine ganz ähnliche Verbindung, worin aber das Kali-Atom gegen 1 At. Ammoniumoxyd vertauscht ist. Vermischt man die Lösung des Ammoniumoxydsalzes mit einem Kalisalze, so scheidet sich sogleich das schwerer lösliche Kali-Doppelsalz in feinen Krystallen ab, welche kein Ammoniumoxyd enthalten.

Basische Bleisalze fällen aus den Lösungen dieser Salze ein basisches Bleioxydsalz, welches zugleich Kali oder Ammoniumoxyd enthält, aber welches sich so rasch zersetzt, dass keine Analyse damit angestellt werden konnte. Aus Silberoxydsalz wurde schwefelsaures Silberoxyd gefällt, indem sich die Säuren zersetzen.

Dithionazotigsaures Kali und Ammoniumoxyd.

Wir kommen nun zu der letzten von diesen vielen Verbindungen, nämlich zu dem Salze, welches beim Sauerwerden der so eben angeführten Doppelsalze gebildet wird, wobei zweifach-schwefelsaures Salz und ein neues Salz entsteht, welches sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und wegen seiner geringen Veränderlich-

keit, wenigstens wenn Kali die Base ist, rein abscheiden lässt. Wird das oben angeführte Kali-Doppelsalz von fünf-sulfazotigsaurem Kali und vom Sesquisulfit von Kali mit ein wenig Wasser angerührt und 24 bis 36 Stunden lang der Luft ausgesetzt, so ist es zersetzt, und zweifach-schwefelsaures Kali kann dann von einem neu gebildeten pulverförmigen Salze ausgewaschen werden, welches aus $2\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 2\ddot{S}$ besteht, und welches also, anstatt der schwefligen Säure in den ersteren Formeln, 2 At. dithionige Säure enthält. Fremy nennt dieses Salz *Sulfamidate de Potasse* und die Säure darin *Acide sulfamidique*, welchen Namen ich auf den Grund der eben gegebenen Vorstellung von der empirischen Zusammensetzung in *dithionazotigsaures Kali* verändere.

Dieses Salz ist farblos und löst sich so schwierig in Wasser, dass es bei + 23° dazu 64 Th. davon bedarf. Beim Verdunsten in gelinder Wärme schiesst es daraus in Schuppen an. Es ist eins von den Salzen, welches sich am besten erhält, und welches ohne Zersetzung mehrere Male umkrystallisirt werden kann. Es verträgt jedoch kein anhaltendes Kochen, indem es sich dann allmälig in schwefelsaure Salze von Kali und von Ammoniumoxyd verwandelt.

Bei der trocknen Destillation gibt es Ammoniak, schweflige Säure und ein gelbes Sublimat, welches wie Schwefel aussieht, welches aber schwefligsaures Ammoniak ist, was sich in Berührung mit Wasser zu schwefligsaurem Ammoniumoxyd auflöst.

Das *Ammoniumoxydsalz der dithionazotigen Säure* wird auf ähnliche Weise wie das Kalisalz

hervorgebracht, aber es lässt sich nicht rein dai stellen, weil es, einmal gebildet, so leicht i die allgemeinen Zerstörungsproducte dieser Salz übergeht.

Noch ein sulfazotigsaures Kalisalz.

Lässt man das vorhin angeführte Doppelsal von fünf-sulfazotigsaurem und schwefligsaurer Kali mit Wasser übergossen eine gewisse kürzer Zeitlang stehen, so dass nicht mehr als nur 1 At saures schwefligsaures Kali gebildet werden konnte so entsteht ein anderes Salz, welches Frem: jedoch nicht zu isoliren und so zu untersuche: vermochte, als er wünschte, aber welches nacl den damit angestellten Analysen mit $3\dot{K} + 3\dot{H} + \ddot{N} + 4\ddot{S} + \ddot{S}$ übereinstimmte. Fremy hat e: *Metasulfammonate de Potasse* genannt. Da di: Existenz dieser Verbindung noch nicht ausser al- len Zweifel gesetzt ist, so wird es überflüssig sein, ihr einen anderen Namen zu geben.

Fremy hat seine Arbeit mit theoretischen Ansichten über die Zusammensetzungsart dieser Verbindungen geschlossen, und hat die Ansicht geltend zu machen gesucht, dass sie quaternäre Verbindungen von Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seien, verbunden nach Art der organischen Materie, z. B. wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der Harnsäure mit einander verbunden sind. Wenn Fremy damit glaubt, dass die rationelle Zusammensetzung der von ihm entdeckten Verbindungen uns eben so unbekannt sei, wie die der Harnsäure, so theile ich seine Ansicht vollkommen. Ist er der Meinung, dass, gleichwie die Harnsäure wahrscheinlich aus einer Säure besteht, gepaart mit einem

anderen Körper, ohne dass wir zu erkennen vermögen, wie sowohl die Säure als auch der Paarling zusammengesetzt ist, diese saure Körper auch gepaarte Verbindungen sein müssten, in welcher wir noch nicht einzusehen vermögen, was darin Säre und Paarling ist, so bin ich vollkommen seiner Meinung. Aber sollte es seine Ansicht sein, dass in diesen Säuren, gleichwie der saure Körper in der Harnsäure ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff vielleicht auch aus Stickstoff zusammengesetztes Radical haben muss, ebenfalls aus Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Radicale enthalten wären, so kann ich seiner Ansicht nicht beitreten, und ich muss erklären, dass es am besten ist, die rationelle Zusammensetzung einer jeden Art für sich zu erforschen, ehe man sie mit einander vergleicht. Alles Andere enthält einen unklaren Begriff. Inzwischen ist die Wissenschaft Fremy grossen Dank schuldig für diese ausführliche und mühsame Untersuchung, deren Resultate, selbst wenn man nicht mehr daraus zu machen sucht, als was sie wirklich darbieten, einen sehr grossen Werth haben.

Phosphor. Leuchten desselben.

Fischer[1]) hat Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors angestellt. In der Luft leuchtet er ohne zu rauchen, von — 6° bis 0°. Ueber 0° raucht er zugleich, indem er damit endigt, dass er allen Sauerstoff daraus absorbirt und Stickgas übrig lässt, worin Phosphor abdunstet, so dass, wenn neue Luft hinzukommt, die ganze Masse in Folge der Oxydation des Phosphors für einige Augenblicke leutend wird. In wasserhalti-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 342.

ger Luft, worin sich das Wassergas fortwähren in dem Maasse erneuern kann, als es von de phosphorigen Säure condensirt wird, leuchtet un raucht er am stärksten, und die Absorption de Sauerstoffgases geschieht dann am raschesten. Da gegen geschieht dies in wasserfreier Luft so lang sam, dass der Phosphor in trockner Luft übe Quecksilber viele Wochen verweilen kann, bevo sich der Gehalt an Sauerstoffgas in dieser bedeu tend vermindert. Der Phosphor fährt dabei be ständig fort zu leuchten, aber ohne zu rauchen Im Sauerstoffgas fängt er nicht eher an zu leuch ten, als bei + 20°, aber dieses Leuchten wir immer schwächer bis zu + 16°, wo es aufhört Im feuchten Sauerstoffgas leuchtet er mit Rauch und starker Erhitzung, welches sich leicht bi zum Schmelzen und Entzünden steigert. Im trock nen Sauerstoffgas leuchtet er ohne Rauch schwä cher, und es geht lange Zeit darauf hin, ehe sich das Volum des Gases bedeutend vermindert.

Im Wasserstoffgas, Kohlensäuregas, Stickgas und Cyangas leuchtet der Phosphor eine Zeitlang, aber dieses hört dann auf und die Gase enthalten nachher Phosphorgas eingemengt. Dieses Leuchten hat seinen Grund in kleinen Quantitäten von diesen Gasen eingemengter atmosphärischer Luft, auf deren Kosten der Phosphor leuchtet, bis aller Sauerstoff darin verzehrt worden ist. Dagegen leuchtet er nicht in Wasserstoffgas, welches durch reines Kalium von Sauerstoffgas befreit worden ist, so wie auch nicht in dem Stickgase, welches durch Kalium, feuchte Drehspäne von Blei oder durch ein Eisenoxydulsalz von seinem Gehalt an Sauerstoffgas befreit worden ist. Aber in diesen

sauerstoff-freien Gasen verdunstet der Phosphor ohne zu leuchten, bis das Gas so viel Phosphorgas aufgenommen hat, als der durch die Temperatur bestimmten Tension desselben entspricht. Das Gas leuchtet daher dann für einen Augenblick, wenn man es mit atmosphärischer Luft vermischt, in Folge der Oxydation des Phosphors. Fischer schliesst aus seinen Versuchen, dass der Phosphor in keinem Gas leuchtet, welches nicht mit einer Portion freiem Sauerstoff gemengt ist, dass das Leuchten nur von einer Oxydation herrührt, und dass die Verdunstung des Phosphors daran keinen Theil hat. Der Rauch des Phosphors leuchtet gar nicht; scheint dies stattzufinden, so kommt dies davon her, dass das unmittelbar auf der Oberfläche des Phosphors entwickelte Licht den Rauch mehr erleuchtet, als die umgebende kare Luft. Diese Behauptung ist weder richtig noch kann sie es sein, und folgt auch nicht aus Fischer's Hauptresultat, dass die Oxydation die alleinige Ursache des Leuchtens ist. Wer Phosphor im Dunkeln leuchten sieht, kann sich leicht überzeugen, dass der Rauch, wenn er einem leichten Bewegen der Hand ausweicht, unter der Vermischung mit der Luft leuchtet, wovon die Ursache darin besteht, dass er abgedunsteten Phosphor enthält, welcher in dem Maasse sich zu oxydiren fortfährt, als er sich mit der Luft vermischt. In dem leeren Raume eines Barometers bringt der Phosphor kein Licht hervor.

Fischer hat ferner die Producte zu bestimmen gesucht, welche durch die Oxydation des Phosphors gebildet werden. Dies geschah da-

durch, dass er das in Wasser aufgelöste Product mit salpetersaurem Siberoxyd, Quecksilberchlorid, seleniger Säure und schwefliger Säure vermischte, welche alle in Wasser aufgelöst waren, und dass er aus deren verschiedenem Verhalten zur Phosphorsäure, phosphorigen Säure und unterphosphorigen Säure ein Resultat zu erhalten sich bemühete. Von diesen Reagentien gibt das Silbersalz die zuverlässigsten Reactionen, aus denen er schliesst, dass die Säure, welche beim Leuchten des Phosphors in einem eingeschlossenen Raume gebildet wird, ein Gemenge von phosphoriger Säure und Unterphosphorsäure in veränderlichen Verhältnissen ist. Als er den Phosphor in der Luft auf einem Trichter sich oxydiren liess und die davon abfliessende Säure in einer Natronlösung auffing, bis das Alkali übersättigt worden war (ob kaustisches oder kohlensaures angewandt wurde, ist nicht angegeben worden), so bekam er immer nur Phosphorsäure, aber wenn er sie auf ähnliche Weise in Wasser oder in Kalkwasser auffing, so war die Säure *a* und *b* Phosphorsäure.

Phosphorwasserstoff.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 64, des von Paul Thénard entdeckten flüssigen Phosphorwasserstoffes. Aus der nun erschienenen vollständigeren Mittheilung will ich hier jetzt hinzufügen, was vorher nicht angegeben worden war [1]).

Die Bereitung des liquiden Phosphorwasserstoffs hat einige Eigenthümlichkeiten, welche bemerkt zu werden verdienen. Sie geschieht aus Phosphorcalcium mit Wasser in einer dreihalsigen Flasche, welche in ein Wasserbad von + 60° gestellt wor-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 5.

den ist. In die drei Hälse sind, mittelst Körken, Glasröhren eingesetzt. Durch den mittleren Hals geht ein gerades, etwas weites, an beiden Enden offenes Glasrohr, welches bis fast auf den Boden der Flasche reicht, durch welches von Zeit zu Zeit Phosphorcalcium eingebracht werden kann. Die beiden anderen Hälse sind durch Körke mit engeren Glasröhren versehen, welche im Gefässe dicht unter den Körken endigen und welche ausserhalb der Körke gebogen sind, das eine so, dass seine äussere Oeffnung nach unten in ein Gefäss mit Quecksilber reicht und durch dieses abgesperrt wird. Das zweite ist ausserhalb des Korks zuerst in einen rechten Winkel und dann einige Zoll von diesem entfernt nach unten gebogen, um ein sehr breites U zu bilden, dessen aufstehende Schenkel wiederum im rechten Winkel gebogen sind, so dass dieses U oben nach beiden Seiten hin mit einem horizontalen Theil versehen ist. Bei dem horizontalen Theile, welcher von dem Apparat führt, sind zwei Stellen in der Entfernung von einigen Zollen von einander vor der Lampe zu feineren Röhren ausgezogen, so dass sie, wenn es erforderlich wird, zugeschmolzen werden können. Das Ende von diesem Rohr ist, wenn der Versuch begonnen wird, mit einem Kork verschlossen, und der Uförmige Theil in ein Gefäss eingesenkt, worin er mit Kochsalz und Schnee oder gestossenem Eis umgeben wird. Nachdem man ein wenig Phosphorcalcium durch das gerade Rohr in die Flasche eingebracht hat, beginnt die Entwickelung von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas, dessen Blasen, wenn sie aufsteigen, sich in der Luft der Flasche entzünden,

was man fortdauern lässt, bis alles Sauerstoffgas darin verzehrt worden ist, indem die Volum-Vermehrung der Luft, welche dabei entstehet, durch das im Quecksilber stehende Rohr abgeleitet wird. Wenn sich dann das Gas, was hier hervorkommt, entzündet, so wird der Kork aus dem anderen Rohr gezogen, so dass das Gas seinen Weg durch dieses nehmen muss. Bei der Abkühlung in diesem Uförmigen Theile condensirt sich theils Wasser in fester Gestalt, theils der flüssige Phosphorwasserstoff. (Es scheint mir an dieser Vorrichtung ein Mangel darin zu bestehen, dass man das Gas nicht vor der Abkühlung durch eine kleine tubulirte Vorlage gehen liess, damit sich in dieser der grösste Theil von dem Wasser durch eine weniger starke Abkühlung condensirte, denn Thénard gibt an, dass das gefrorene Wasser zuweilen den Durchgang des Gases in dem Uförmigen Rohre verstopfe). Hat sich dann in dem Uförmigen Rohre die gewünschte Quantität von flüssigem Phosphorwasserstoff angesammelt, so wird die der Oeffnung zunächst befindliche ausgezogene Stelle vor der Lampe zugeschmolzen, so dass sie luftdicht verschlossen ist, und das äussere Stück von dem Rohre beim Schmelzen abgezogen. Nach dem Erkalten wird das Uförmige Rohr aus seinem Zusammenhange mit der Flasche abgenommen und die Oeffnung augenblicklich mit dem Finger verschlossen, welcher vorher sehr wohl mit Kautschuck umwickelt worden ist, um sich nicht dabei zu verbrennen, da sich das Gas an der Oeffnung sogleich entzündet. Man zieht es dann aus der Kälte-Mischung hervor, hält es, da gewöhnlich

Eiskrystalle dasselbe füllen, in der Luft, bis diese geschmolzen sind, und senkt es wieder in die Kälte-Mischung, bis das Wasser wieder zu Eis erstarrt ist. Darauf neigt man das Rohr so, dass der flüssige Phosphorwasserstoff in das zugeschmolzene Ende fliessen kann, und hat dies stattgefunden, so bläst man auch die zweite ausgezogene Stelle zu, indem man dabei den Uförmigen Theil davon abzieht. Auf diese Weise erhält man das Präparat ohne Berührung mit der Luft, angesammelt und eingeschlossen in einem an beiden Enden zugeblasenem Glasrohre, welches im Dunkeln unter mit Eis gemengten Wasser aufbewahrt werden muss.

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist ein durchsichtiges, farbloses Liquidum, bricht das Licht sehr stark und erhält sich flüssig selbst bei — 20°. Sein Siedepunkt scheint zwischen + 30° und 40° zu liegen. So bald er mit der Luft in Berührung kommt, entzündet er sich und verbrennt wie Phosphor. 1 Theil davon in 500 Th. reinem Wasserstoffgas verdunstet macht dieses selbstentzündlich. Er wird durch directes Sonnenlicht zersetzt, indem sich Phosphorwasserstoffgas = PH^5 gasförmig davon entwickelt und P^2H in Gestalt eines gelben Pulvers davon zurückbleibt, welches sich darin aufgelöst erhält, und welches, wenn es sich daraus abzusetzen anfängt, besonders den zersetzenden Einfluss des Lichts befördert. Es ist unlöslich in Wasser, aber das Wasser veranlasst doch, wiewohl langsam eine ähnliche Zersetzung damit, wie Sonnenlicht. Salzsäure zersetzt es auf diese Weise katalytisch sogleich. Die Oxyde

und Chloride der Metalle zersetzen es zugleich chemisch; wenn Wasser vorhanden ist.

Die Analyse des flüssigen Phosphorwasserstoffs wurde so angestellt, dass man eine in seinem zugeschmolzenem Rohre gewogene Portion davon in eine graduirte und mit Quecksilber gefüllte und gesperrte Glocke treten liess, nachdem unter dieser die Spitze abgebrochen war, und die Glocke so lange dem zersetzenden Einflusse des Sonnenlichtes aussetzte, bis keine Vermehrung des Gas-Volums mehr stattfand. Das Volum des Gases wurde genau gemessen, das Gewicht desselben nach dem specif. Gewicht des Phosphorwasserstoffgases berechnet, und was dann fehlte, war fester Phosphorwasserstoff. In dieser Arbeit sind alle analytischen Versuche ihrer Methode nach beschrieben, aber es sind keine Zahlen davon angeführt worden. Dies ist eine tadelnswerthe Art, analytische Versuche aufzustellen. Wer prüfen muss, bevor er Vertrauen zu einem Resultate fasst, verlangt unbedingt gewissenhaft angegebene Zahlen, welche besser als irgend etwas Anderes einen Begriff von der Zuverlässigkeit des Forschers im Urtheilen geben. Hier muss man sich mit der Versicherung begnügen, dass 100 Theile von der flüssigen Verbindung 61,8 Th. Phosphorwasserstoffgas und 38,2 Th. von dem festen Phosphorwasserstoff liefern; dass also die flüssige Verbindung aus PH^2 besteht, abgeleitet aus der Zusammensetzung des festen Phosphorwasserstoffs. Dies stimmt auch mit der Bildungsweise überein. P. Thénard hat gezeigt, dass das Phosphorcalcium $= Ca^2P$ ist; wenn diese 2 At. Calcium Wasser zersetzen und Kalkerde bil-

den, so entwickeln sich 2 Aequivalente Wasserstoff, welche sich mit dem Phosphor zu H^2P vereinigen. Dass ausserdem Phosphorwasserstoffgas erhalten wird, geschieht dadurch, dass das Wasser katalysirend auf das H^2P einwirkt und dieses dem grösseren Theil nach in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zersetzt; dass aber der flüssige der primitiv gebildete ist, zeigt sich leicht dadurch, dass rohes Phosphorcalcium bei der Behandlung mit einer geringeren Quantität kalten Wassers ein weiches Magma abscheidet, welches von der flüssigen Verbindung und dem phosphorsauren Kalk ausgemacht wird, welcher in diesem Präparat eingemengt enthalten ist. Wirkt dann Wärme oder Salzsäure darauf ein, so verwandelt sich jene in Gas, mit Zurücklassung der gelben festen Verbindung. Alles dieses scheint von Thénard sehr gut erforscht worden zu sein.

Der *feste Phosphorwasserstoff* ist derselbe, welcher von H. Rose entdeckt wurde und welcher nachher von Magnus und von L. Verrier untersucht worden ist. Der Letztere analysirte ihn und fand ihn aus HP bestehend. Thénard bereitet ihn durch Auflösen von Phosphorcalcium in starker Salzsäure, oder dadurch, dass er selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch starke Salzsäure leitet, wobei er niederfällt und das Gas dadurch seine Selbstentzündlichkeit verliert. Er beschreibt ihn auf folgende Weise: Er ist blassgelb (jaune serin), wenn er frisch hervorgebracht ist, aber er bekommt im directen Sonnenlichte eine orangegelbe Farbe. Er ist geruchlos, entzündet sich in der Luft bei + 200°, verbrennt wie Phosphor, und entzündet sich selbst durch

einen Hammerschlag. In trockner Luft ist er unveränderlich, und in feuchter Luft fängt er an sich allmälig zu oxydiren. Bei der trocknen Destillation liefert er gasförmiges PH^3 und Phosphor, und diese Zersetzung beginnt schon in einer niedrigeren Temperatur, als welche zur Destillation des Phosphors erforderlich ist. Die Masse bekommt bei der Erhitzung eine bis ins Schwarzgraue übergehende Farbe, die aber beim Erkalten wieder zurückkehrt. Chlor, Phosphorsuperchlorid, Schwefelsäure, Salpetersäure und Metallchloride im Allgemeinen zersetzen und oxydiren es augenblicklich, ausgenommen Zinnchlorid, Titanchlorid und Phosphorchlorür. Kaustisches Kali wirkt darauf ungefähr so, wie auf Phosphoroxyd, und bildet damit Phosphoroxyd-Kali. Mit chlorsaurem Kali und mit Metalloxyden, z. B. von Silber, Quecksilber, selbst mit Kupferoxyd, detonirt er durch den Stoss oder durch gelindes Reiben mit ungewöhnlicher Gewalt.

Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus HP^2, wonach er also nur halb so viel Wasserstoff enthält, wie Leverrier angab. Die Beschreibung der analytischen Versuche lässt viel zu wünschen übrig, aber das Resultat derselben ist wahrscheinlich richtig, weil es der Zusammensetzung des Phosphoroxyds und des niedrigsten Schwefelphosphors porportional ist.

P. Thénard führt an, dass man zuweilen den festen Phosphorwasserstoff von grünlicher Farbe erhalte, wenn das Phosphorcalcium in Salzsäure aufgelöst wird. Diese Farbe rührt von einer fremden Einmengung her, und ein solcher gibt daher weniger Wasserstoff als der reine.

Bekanntlich haben Grotthuss und Trommsdorff angegeben, dass der Phosphor beim Kochen mit einer Lösung von Kali in Alkohol ein kohlehaltiges Phosphorwasserstoffgas liefere, und dass der flüssige Phosphor, welcher nach dem Erkalten noch flüssig bleibt, beim Erhitzen Phosphorwasserstoff gebe und also ein flüssiger Phosphorwasserstoff sei. Diese Angaben sind sehr gut von Poggiale [1]) geprüft worden. Derselbe hat bewiesen, dass das entwickelte Gas abgedunsteten Alkohol enthält, welcher durch Schütteln mit Wasser daraus weggewaschen werden kann, und von dem der grösste Theil des Kohlenstoffgehalts herrührt. Nach dem Schütteln mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss, von der wie bekannt das Phosphorwasserstoffgas absorbirt wird, bleibt dann sehr viel Wasserstoffgas und eine kleine Portion Elaylgas (ölbildendes gas) übrig. In Betreff des flüssigen Phosphors, so ist es schon längst aus Böttger's Versuchen bekannt, dass dieser durch einen eigenthümlichen Molecular-Zustand des Phosphors bedingt ist, der aber durch Berührung mit einem scharfen Körper sogleich aufhört. Aber die Eigenschaft desselben, beim Erhitzen Phosphorwasserstoff zu geben, rührt von einer Portion von der Kalilösung her, mit welcher er durchdrungen ist, und welche durch Waschen mit Wasser daraus so entfernt werden kann, dass er dann kein Gas mehr gibt.

Phosphorwasserstoffgas aus Phosphor mit Kali in Alkohol.

Gregory [2]) hat eine Methode beschrieben,

Phosphorsäure. Bereitungsmethode desselben.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 81.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LIV, 94.

um aus gebrannten Knochen reine Phosphorsäure zu bereiten. Bekanntlich kann man bei der Zersetzung der gebrannten Knochen mit Schwefelsäure, indem man zur Auflösung der sauren phosphorsauren Kalkerde so lange Schwefelsäure hinzusetzt, als noch schwefelsaure Kalkerde niedergeschlagen wird und bis ein Ueberschuss darüber hinaus hinzugekommen ist, die Kalkerde abscheiden und eine Lösung von Phosphorsäure, gemengt mit Schwefelsäure und schwefelsaurer Talkerde erhalten. Wird die so dargestellte Säure verdunstet, der Rückstand zuletzt erhitzt, bis die Schwefelsäure ausgetrieben worden ist, und dann geglüht, so erhält man ein Gemenge von Phosphorsäure und der phosphorsauren Talkerde, welche in den Knochen ist. Liebig machte den Vorschlag, das Talkerdesalz durch Auflösen in Alkohol abzuscheiden, welcher den grössten Theil des Talkerdesalzes ungelöst zurücklässt und dann in einigen Tagen wieder absetzt, was er davon aufgelöst haben konnte. Gregory fand, dass diese Methode keine talkerdefreie Phosphorsäure gibt, und dass bei seinen Versuchen die Alkohollösung keine phosphorsaure Talkerde absetzte. Dagegen fand er, dass wenn man die geglühete Phosphorsäure in Wasser wieder auflöst, die Lösung wieder verdunstet und den Rückstand $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei $+ 345^0$ erhält, die Säure trübe wird, indem sie die phosphorsaure Talkerde in einem solchen Zustande absetzt, dass sie völlig unauflöslich ist und demnach beim Wiederauflösen der Säure in kaltem Wasser zurückbleibt. Auf dieses Talkerdesalz komme ich bei den Salzen wieder zurück.

Wird die Auflösung der Säure dann filtrirt, im Platintiegel verdunstet und geglüht, so erhält man nach Gregory eine ganz reine Phosphorsäure. Dieses kann jedoch schwerlich der Fall sein, wofern man nicht vorher aus den gebrannten Knochen den Gehalt an kohlensaurem Natron und Kochsalz ausgekocht hat, welcher in gebrannten Ochsenknochen bis über 3 Procent betragen kann. Auf jeden Fall scheint Gregory's Methode der gewöhnlichen pharmaceutischen vorgezogen werden zu müssen, nach welcher man die Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit kaustischem Ammoniak niederschlägt, und wodurch nur die Hälfte der Säure in den Knochen und diese weit kostbarer erhalten wird.

Ich erwähnte im Jahresb. 1844, S. 41, der Versuche von Wurtz, die ihn zu dem Resultat geführt hatten, dass die Säuren des Phosphors ein aus Phosphor und Wasserstoff zusammengesetztes Radical enthielten. Zur Bestätigung dieser wenig wahrscheinlichen Ansicht hat er jetzt weitere Versuche angestellt[1]. Aber da diese Versuche nur in Gestalt einer kurzen Notiz bekannt gemacht worden sind, so werde ich wohl in Zukunft, wenn sie ausführlich mitgetheilt sein werden, Gelegenheit bekommen, über sie zu berichten. Er bemerkt, dass die Existenz von wasserfreier phosphoriger Säure nichts bedeute, nachdem Gerhardt die Erfindung gemacht habe, wasserfreie Säuren Anhydride zu nennen und sie als etwas anderes als Säuren zu betrachten.

Constitution der Phosphorsäuren.

Im vorigen Jahresberichte, S. 123, führte ich

Phosphorsuperchlorid.

1) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 129.

die Versuche von Cahours an, durch welche er zeigte, dass sich die Bestandtheile der wasserhaltigen Essigsäure in Gasform bei + 145° zu 3 Volumen condensirt, aber dass sie sich, wenn das specif. Gewicht des Gases davon bei + 219° bestimmt würde, wieder zu 4 Volumen ausgedehnt hätten. Derselbe [1]) hat nun ein anderes Beispiel von einer solchen Veränderlichkeit in dem specif. Gewicht je nach der verschiedenen Temperatur, worin es bestimmt wird, angeführt. Ein solches hat er in Phosphorsuperchlorid gefunden. Folgende Aufstellung zeigt die Resultate für verschiedene Wärmegrade:

Wärmegrad.	Specif. Gewicht.	Wärmegrad.	Specif. Gewicht.
190°	4,99	274°	3,84
200	4,85	288	3,67
208	4,73	289	3,69
230	4,30	300	3,654
250	3,99	327	3,656.

Wird das theoretische specif. Gewicht der Bestandtheile nach Regnault's specif. Gewicht des Sauerstoffgases (S. 30) und nach Pelouze's Aequivalentgewicht des Phosphors (S. 37) berechnet, so erhält man:

1 Vol. Phosphorgas = 2,21295
5 „ Chlorgas = 12,25260

$$\frac{14,46555}{4} = 3,6164,$$

was einer Condensation von 6 zu 4 Volumen entspricht. Geschieht die Condensation von 6 zu 3 Vol., so wird das specif. Gewicht des Gases $\frac{1}{3}$

1) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 133.

schwerer und demnach = 4,8215, oder ungefähr das specif. Gewicht, welches das Gas in den niedrigeren Temperaturen hatte, welche dem Siedepunkte desselben nahe liegen.

Cahours wurde an der Beobachtung dieses Verhältnisses dadurch verhindert, dass er, nach Art der französischen Chemiker, das Phosphorsuperchlorid aus 1 Atom Phosphor und 10 At. Chlor annahm, also in Gasform aus 1 Vol. Phosphorgas und 10 Vol. Chlorgas, condensirt bei der Vereinigung von 11 zu 8 Vol. Seine Versuche scheinen darzulegen, dass die Grundstoffe der zusammengesetzten Gase bei verschiedenem Abstand über ihrem Siedepunkte sich in wenigstens 2 ungleichen Condensations-Zuständen befinden können, einem stärker condensirten, wenige Grade über dem Siedepunkte, und einem weniger condensirten bei einem höheren Wärmegrade. Die aufgestellte Reihe von specif. Gewichten bei steigenden Temperaturen legt dar, dass die Ausdehnung des Gases nicht auf ein Mal bei einem gewissen Wärmegrade stattfindet, sondern dass sie gradweise vor sich geht, auf die Weise, dass das Gas aus Gemengen von dem stärker condensirten mit dem weniger condensirten besteht, dessen Quantität mit der Temperatur steigt, bis die erstere gänzlich aufgehört hat. Aber dies kann auch eine Folge davon sein, dass die Veränderung Zeit erfordert, auch dass also, wenn die Temperatur erreicht worden ist, worin sich das Gas wieder ganz ausdehnen würde, wenn es hinreichend lange darin erhalten wird, ein solcher Punkt doch schwierig zu finden sein wird, indem diese Versuche gewöhnlich sehr rasch geschehen.

Chlor. Neue Bereitungs-Methode desselben.

Oxland [1]) hat in England auf eine neue Bereitungsmethode des Chlorgases ein Patent genommen. Sie besteht darin, dass man den Wasserstoff in der Salzsäure auf Kosten des Sauerstoffs in der Luft verbrennt, wodurch ein Gemenge von Chlorgas und Stickgas erhalten wird, welches zum Befreien von Salzsäure zuerst durch Wasser und dann über Kalkhydrat geleitet wird, um unterchlorigsaure Kalkerde hervorzubringen. Das Salzsäuregas wird aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt, und durch ein Gefäss, welches Stücke von mit Schwefelsäure durchtränkten Ziegelsteinen enthält, geleitet, in welches fortwährend ein freier Strahl von Schwefelsäure oben auf fliesst, während die mit Wasser verdünntere Säure nach unten ausfliesst. Bei dem Austritt aus diesem Raum wird das Gas mit atmosphärischer Luft vermischt, das Gemenge durch einen Ofen geleitet, worin es einen mit Ziegelstein gefüllten Raum, den man durch aussen darum angebrachtes Feuer stark glühend erhält, durchstreicht, dann durch Wasser geführt, welches einen nicht zersetzten Theil von der Salzsäure daraus wegnimmt, und dann in den Raum strömen gelassen, worin das Kalkhydrat sich ausgebreitet befindet. Ich habe diese Methode wegen ihrer Neuheit in der Ausführung angeführt. Als technische Operationsmethode scheint sie vor der gewöhnlichen Methode, nach welcher das Chlorgas aus Salzsäure durch Braunstein bereitet wird, eine wesentliche Verbesserung zu sein.

Allotropie des Chlors.

Ich erwähnte in den Jahresberichten 1845, S. 57, und 1846, S. 68, der Versuche von Dra-

---

1) Chem. Gaz. Nr. 72. S. 439.

per, welche ausweisen, dass das Chlorgas in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen erhalten werden kann. Diese Versuche sind noch weiter fortgesetzt worden [1]) mit einem bestätigenden Resultate. Er nimmt an, dass das Chlor zwei allotropische Zustände habe, von denen er zur Vergleichung den einen, den activen, Clα, und den anderen, den passiven, Clβ nennt. Aber er zieht auch aus seinen Versuchen den Schluss, dass es noch dazwischen fallende Zustände von stufenweise zunehmender Activität gebe. Den Beweis dafür nimmt er aus folgenden Versuchen her: Man fülle einen kleinen Glaskolben mit langem und engem Halse bis in diesen hinauf mit einer im Dunkeln bereiteten Lösung von reinem Chlorgas in gekochtem und wieder erkaltetem Wasser, und kehrt ihn in einem geeigneten Gefässe, welches dieselbe Lösung enthält, um. Lässt man dann diese Vorkehrung beliebig lange Zeit im Dunklen stehen, so geschieht darin keine andere Veränderung, als eine Verminderung des Chlorgas-Gehalts, welche aber nur eine Folge der Abdunstung von der Sperrflüssigkeit ist. Wird der Kolben aber z. B. 10 Minuten lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, so sieht man darin eine Gasentwickelung anfangen, und bringt man ihn dann wieder ins Dunkle, so fährt diese Gasentwickelung mehrere Tage fort, aber abnehmend, und hört wieder auf, noch lange ehe alles Chlor verschwunden ist. Das entwickelte Gas ist Sauerstoffgas, entstanden aus dem Wasser, dessen Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Salzsäure vereinigt

1) Philos. Mag. XXVII, 327.

hatte. Je länger der Kolben dem Sonnenlichte ausgesetzt bleibt, ehe man ihn wieder ins Dunkle bringt, desto grösser und rascher wird darin die Entwickelung von Sauerstoffgas, welche darauf im Dunkeln fortdauert. Es ist klar, dass sich dieses Verhalten weit einfacher auf die Weise erklären lässt, dass die Einwirkung des Sonnenlichts ihre Zeit erfordert, so dass beim Eintritt des Lichts in das Gefäss die demselben zunächst gelegenen Theile ihre Veränderung erleiden, und vielleicht zuerst an der Oberfläche des Glases, durch welche das Licht einfällt, und dass längere Zeit darauf hingeht, bevor sich alle Theile des Gases hinreichend der Oberfläche des Glases nähern konnten, auf welche das Licht unmittelbar fällt. Es ist klar, dass das Gas, bevor die ganze Quantität jene Veränderung erlitten hat, ein Gemenge von Clα und Clβ ist, worin die Menge des ersteren in dem Maasse vergrössert wird, als die Einwirkung des Sonnenlichts länger fortdauert, bis es nur noch allein übrig ist. Dass diese Veränderungen ihre Zeit erfordern, zeigt sich ausserdem aus der Fortsetzung des Versuchs, worin das einmal gebildete Clα nicht allein Sauerstoffgas aus dem Wasser abscheidet, sondern auch damit noch lange fortfährt, nachdem der Apparat ins Dunkle gebracht worden ist.

Dass es hierbei das Licht ist, welches wirkt, und nicht die erhöhte Temperatur, zeigt er dadurch, dass wenn einer von zwei gleichen mit Wasser gefüllten Kolben aussen mit Kienruss überzogen wird und beide in die Sonne gestellt werden, der geschwärzte viel wärmer wird, ohne dass sich Sauerstoffgas darin entwickelt.

Um noch weiter den Einfluss des Lichts zur Vergrösserung der Vereinigungskraft des Chlors zum Wasserstoff darzulegen, hat er einen einfachen und schönen Versuch angestellt. Er nimmt zwei kleinere Glasglocken mit geschliffenem Rande, von denen eine tubulirt und die andere nicht tubulirt ist. Dieselben können mit Glasplatten abgeschlossen werden, welche auf beiden Seiten abgeschliffen sind und woran jede ein gleich grosses, rundes, z. B. $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser haltendes, ausgebohrtes Loch hat. Die Glocken können mit diesen Platten völlig verschlossen werden, indem man die mit Cerat bestrichenen Aussenseiten der Platten zusammendrückt, aber so, dass die Löcher nicht zusammen kommen, dass aber dieselben, wenn man nachher die Platten dreht, über einander zu stehen kommen und einen Durchgang von der einen Glocke zu der anderen bilden. Ich brauche nicht zu beschreiben, wie die nicht tubulirte Glocke mit durch Chlorcalcium getrocknetem Chlorgas und die tubulirte mit auf ähnliche Weise getrocknetem Wasserstoffgas gefüllt wird. Nachdem dieses geschehen, wurde der Apparat $\frac{1}{2}$ Stunde lang in den Sonnenschein gestellt, dann in ein durch schwaches zerstreutes Licht erleuchtetes Zimmer gebracht, der nach unten gerichtete Tubulus der Wasserstoffgasglocke in einer gesättigten Lösung von Kochsalz geöffnet, und die Glasplatten so gedreht, dass ihre Löcher über einander kamen und einen Durchgang bildeten. Die Gase fingen nun sogleich an sich zu vermischen, und nach einigen Augenblicken wurde Salzsäuregas gebildet und dieses von der Salzlösung absorbirt, wodurch diese allmälig in den Glocken

aufstieg. In einem ganz gleichen Apparate, dessen Chlorgas-Glocke nicht dem Lichte ausgesetzt gewesen war, und welcher zur Vergleichung daneben gestellt wurde, entstand keine Bildung von Salzsäure, und das Salzwasser stieg nicht durch den Tubulus in die zweite Glocke hinauf.

Nach diesen Versuchen nimmt er es als bewiesen an, dass das Chlor durch den Einfluss des Lichts elektronegativer werde, dass die Zersetzung des Wassers daher auf einer einfachen Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff beruhe, aber nicht auf einer Theilung des Chlors zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu HCl und Ċl, durch dessen Zersetzung von dem Lichte das Sauerstoffgas entwickelt werde. Selbst ohne einen Versuch scheint dies ganz unbestreitbar aus dem Umstande zu folgen, dass Clα seine zersetzende Wirkung und die Entwickelung von Sauerstoffgas im Dunkeln fortsetzt; inzwischen hat er dieses doch durch einen anderen Versuch darzulegen gesucht. Ein mit Chlorwasser gefüllter und umgekehrter Glaskolben, ähnlich denen bei den vorhergehenden Versuchen, wurde im Sonnenlicht stehen gelassen, bis die Zersetzung anfing, und dann mit einer Spirituslampe erhitzt, so dass das Chlorgas und Sauerstoffgas ausgetrieben und ein grosser Theil von dem Wasser in das Sperrwasser-Gefäss gedrängt wurde. Wurde der Kolben dann ins Dunkle gebracht, so wurde das Chlorgas wieder absorbirt, indem das Wasser wieder aufstieg, aber die Entwickelung von Sauerstoffgas in feinen Blasen begann darin von Neuem und dauerte dann mehrere Tage lang fort.

Diese Versuche legen auf eine befriedigende

Weise dar, dass das Chlorgas durch Sonnenlicht in einen anderen allotropischen Zustand versetzt wird, als es bei der gewöhnlichen Bereitung aus Salzsäure mit Mangansuperoxyd bekommt. Durch die Kenntniss des Vermögens der Grundstoffe, in ungleichen allotropischen Zuständen aufzutreten, ist dieses von **Draper** entdeckte Factum, das eine wenig erklärbare Ausnahme schien, ein Beitrag zu den in diese Klasse von chemischen Phänomenen gehörenden bekannten Thatsachen geworden. Für das Clα bleibt es jetzt noch übrig, die Verschiedenheiten in seinem Verhalten zu anderen Körpern durch Versuche genauer zu bestimmen, im Vergleich mit der Modification β. So weit dies das Verhalten zu Wasserstoff betrifft, so hat **Draper** schon das Wichtigste ausgemittelt.

Zuletzt hat er die Idee von dem allotropischen Zustande des Chlors angewandt, um die Phänomene zu erklären, welche bei der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor in organischen Verbindungen stattfinden und wobei es die Rolle des Wasserstoffs spiele. Er nimmt an, dass Clβ als inactiv die Form sei, in welcher das Chlor dann in die Verbindung eintritt und die Rolle des Wasserstoffs spielt. Wir kommen zu Betrachtungen über das innere Wesen dieser Substitutionen in der organischen Chemie zurück.

Unterchlorige Säure.

Williamson[1]) hat durch eine Reihe von schönen Versuchen gezeigt, dass unterchlorigsaure Salze bei der Behandlung mit Chlor im Ueberschuss durch dieses auf die Weise zersetzt wer-

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 133.

den, dass die Base in Chlorür verwandelt wird, und dass sich der Sauerstoff davon mit einem anderen Theil Chlor zu freier unterchloriger Säure vereinigt. Aus dieser Lösung kann dann die Unterchlorige Säure abdestillirt werden.

Wird z. B. Barytwasser genau mit Chlor gesättigt, so erhält man ein Gemenge von $\mathrm{Ba\,Cl}$ und $\dot{\mathrm{Ba}}\,\dot{\mathrm{Cl}}$. Leitet man darauf noch mehr Chlor hinein, so erhält man in der Lösung $2\mathrm{Ba\,Cl}$ und $2\dot{\mathrm{Cl}}$, welche letztere davon abdestillirt werden kann. Aus dem ersteren Gemenge scheidet Kohlensäure die Hälfte von dem Barytgehalt ab, und die Flüssigkeit enthält darauf $\mathrm{Ba\,Cl}$ und $\dot{\mathrm{Cl}}$, welche letztere abdestillirt werden kann. Aus dem letzteren scheidet Kohlensäure nichts ab.

Mit den stärkeren Basen Kali und Natron wird von Anfang an chlorsaures Kali gebildet, so dass das Phänomen dabei nicht so klar wird. Wird aber kohlensaures Alkali durch Chlor zersetzt, so wird Kohlensäuregas nur durch die Portion Chlor ausgetrieben, welche Chlorkalium bildet, und die unterchlorige Säure, welche aus dem Sauerstoff desselben gebildet wird, treibt nicht Kohlensäure aus, sondern sie bleibt frei in der Flüssigkeit. In grösserer Menge angesammelt wird das Chlorkalium auf ihre Kosten zu chlorsaurem Kali oxydirt, und man kann aus einer Lösung von Chlorkalium durch Vermischen und Erhitzen mit unterchloriger Säure chlorsaures Kali beim Erkalten krystallisirt bekommen. Diese Betrachtungen führten zu einer einfachen und leichten Bereitung der unterchlorigen Säure. Man vermischt 1 Theil fein geriebenen kohlensauren Kalk mit 40 Th.

Wasser und leitet Chlor hinein. Das Kalksalz wird zersetzt mit Entwickelung von Kohlensäuregas, während eine Lösung von $\dot{Ca}\,\dot{Cl}$ und von $\dot{Cl}$ entsteht, aus welcher man die unterchlorige Säure abdestilliren und dann durch Rectificationen concentriren kann, wobei das zuerst Uebergehende die unterchlorige Säure enthält. Sie kann Monate lang aufbewahrt werden, wenn man sie in einem verschlossenen Gefässe an einen dunklen Ort stellt.

Salze von alkalischen Basen, welche einen Ueberschuss an Säure aufnehmen können, z. B. schwefelsaure und phosphorsaure, verwandeln sich, wenn man Chlor in ihre Auflösungen leitet, in Gemenge von Chlorür, saurem Salz und freier unterchloriger Säure, welche letztere daraus abdestillirt werden kann.

Bineau [1]) hat die oft bestrittene Frage, ob Wasserstoff in die detonirenden Verbindungen der Salzbilder mit Stickstoff eingehe, einer neuen Untersuchung unterworfen, und er hat durch mehrere analytische Versuche dargelegt, dass die Chlorverbindung keinen Wasserstoff enthält, und $= NCl^3$ ist.

Chlorstickstoff.

Jod. Leitungsvermögen desselben für die Electricität.

Bekanntlich kann Jod nicht den elektrischen Strom durch sich hindurchlassen und wird daher als ein Nichtleiter der Elektricität betrachtet. Aber dieses ist nach Versuchen von Riess [2]) in sofern nicht richtig, als sich das Jod zur Reibungs-Elektricität als ein sogenannter Halbleiter verhält, von denen viele, besonders die schlech-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 82.
2) Poggend. Ann. LXIV, 51.

teren, ebenfalls nicht den hydroelektrischen Strom leiten.

Jodstickstoff. Bineau [1]) hat den detonirenden Jodstickstoff einer neuen Untersuchung unterworfen, indem er ihn durch Schwefelwasserstoff in Wasser und durch eine Lösung von schwefligsaurem Ammoniak in Wasser analysirte. Das Resultat seiner zahlreichen Versuche besteht darin, dass er nicht völlig eben so wie der Chlorstickstoff zusammengesetzt ist, sondern dass er, wie schon Millon und Marchand angegeben haben, wirklich Wasserstoff enthält. Die Bestandtheile entsprechen nach seinen analytischen Versuchen der Zusammensetzung $= HNI^2$, oder in 100 Theilen:

	Aequivalente.	Procente.
Wasserstoff	1	0,3715
Stickstoff	1	5,2105
Jod	2	94,4180

In Betreff der rationellen Zusammensetzung stellt Bineau folgende drei Möglichkeiten auf: 1) HNI^2, d. h. Jodimid oder eine binäre Verbindung von 1 At. Imid, NH, mit 2 Aequivalenten Jod. 2) $= NI^3 + NH^3$, d. h. eine Verbindung von 2 Aequivalenten Jodstickstoff mit 1 Aequivalent Ammoniak, und 3) nach der Laurent'schen Vorstellungsweise ist es ein Ammoniak, worin 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente Jod ersetzt worden sind. Mit demselben und mit vielleicht noch grösserem Rechte kann man sagen, dass es Jodstickstoff ist, in welchem 1 Aequivalent Jod durch 1 Aequivalent Wasserstoff ersetzt ist, oder salpetrige Säure, worin von

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 71.

dem Sauerstoff 1 Atom durch 1 Aequivalent Wasserstoff und 2 Atome durch 2 Aequivalente Jod substituirt werden. Das eine ist eben so ungereimt wie das andere. Die letztere Ansicht ist wohl denen zu Gefallen hinzugekommen, welche auf so beschaffene Ansichten einigen Werth legen, oder vielleicht als eine Artigkeit gegen den Erfinder. Welche von den beiden ersten Ansichten als die richtigere angesehen werden kann, hat er nicht zu entscheiden versucht. Aber es ist klar, dass die erstere nicht die heftige Detonation erklärt, welche dagegen nach anderen einzusehen ist.

Bineau hat ferner seine älteren Versuche über die Zusammensetzung des Jod-Ammoniaks wiederholt und hat sie bestätigt gefunden, nämlich das 2 Aequivalente Jod bis zur Sättigung 3 Aequivalente Ammoniak absorbiren. Daraus erklärt sich dann ganz einfach die Bildung des Jodstickstoff-Ammoniaks. Wenn von Jodammoniak.

1 Aequiv.	Jodammoniak	$= 4I + 3N + 9H$
abgehen 2 „	Jodammonium	$= 2I + 2N + 8H$,
so bleibt übrig	. . . . . .	$= 2I + N + H$,

die 3 Mal genommen 1 At. Jodstickstoff-Ammoniak $= NH^3 + 2NI^3$ gibt.

Zur Wiederlegung von Millon's Ansicht, dass dabei Stickstoff gasförmig entwickelt werde, verglich er das erste Volum des Ammoniakgases mit dem des Rückstandes nach der Sättigung und mit dem Gewicht des absorbirten. Es ergab sich dabei, dass das Volum des gasförmigen Rückstandes keine Ausdehnung erfahren hatte, was hätte

stattfinden müssen, wenn von dem absorbirten Gas Stickgas entwickelt worden wäre.

Unterjodige Säure.

Koene[1]) hat einige Versuche angestellt, um durch Behandlung des auf nassem Wege bereiteten Quecksilberoxyds mit einer Lösung von Jod in Alkohol unterjodige Säure hervorzubringen. Er bekam dabei eine Lösung, welche bald anfing sich zu zersetzen, und aus deren Zersetzungsproducten er berechnet, dass unterjodigsaures Quecksilberoxyd darin enthalten gewesen sei. Seine Versuche sind weder klar noch sehr beweisend, und können höchstens als eine Veranlassung zu weiterer Forschung nach dieser wahrscheinlich existirenden Verbindung betrachtet werden.

Kieselsäure und Borsäure.

Ueber die so oft streitig gewesene Frage, die Anzahl der Sauerstoffatome betreffend in der Kieselsäure, hat Einbrodt[2]) seine Ansichten mitgetheilt. Er glaubt, gleichwie L. Gmelin, dass die Kieselsäure 2 At. Sauerstoff enthalte, und was seinen Beweisen an entscheidender Beschaffenheit mangelt, hat er durch Weitschweifigkeit in Worten ersetzt. Auch Hermann[3]) hat sich die Entscheidung dieser Frage vorgesetzt, und ist zu dem Resultat gekommen, dass sowohl die Kieselsäure als auch die Borsäure nur 2 At. Sauerstoff enthalten. Bis jetzt bekannte Versuche entscheiden die Frage nicht, viele sprechen für 2 At. Sauerstoff in der Kieselsäure, aber auch nicht weniger für 3 At. Sauerstoff darin, und unter diesen letzten befinden sich Zusammensetzungen

1) Poggend. Ann. LXVI, 302.
2) Ann. der Chem. u. Pharm. LV, 332.
3) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 233.

von einfachen Silicaten, welche nicht mit der Hypothese von 2 At. Sauerstoff eine wahrscheinliche Erklärung geben. Ich habe in der fünften Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, III, 1200, diesen Gegenstand nach seinen verschiedenen Seiten abgehandelt, und überlasse es gerne Rechenmeistern, die Frage zu entscheiden, wenn sie es können.

Kieselsäure verbunden mit Wasser.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 753, zweier Aetherarten von kieselsaurem Aethyloxyd. Ebelmen, welcher sie entdeckte, hat nun gefunden [1]), dass wenn man eine von diesen Aetherarten in einer Flasche, welche nicht so völlig verschlossen ist, dass sich nicht die feuchte atmosphärische Luft darin allmälig umwechseln könnte, stehen lässt, sich auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft Alkohol bildet, welcher abdunstet, und wasserhaltige Kieselsäure, die sich allmälig klar und durchsichtig, aber weich absetzt. In dem Maase, wie der Aether sich verwandelt, zieht sie sich allmälig immer mehr zusammen, und je langsamer die Verwandlung stattfindet, desto schöner wird die gebildete Kieselsäure. Geschieht sie rasch, so bekommt die Masse Risse. 5 bis 6 Grammen von dem Aether erfordern dazu 2 bis 3 Monate. Während der ganzen Zeit riecht die Luft in der Flasche nach Alkohol, und dieser Geruch hängt auch der erhärteten Säure an. Nach beendigter Verwandlung bildet sie eine zusammenhängende, wasserklare, durchsichtige Masse, deren Glanz und Bruchflächen ganz denen vom Bergkrystall ähnlich sind. Sie ist so hart, dass sie Glas schwach aber deutlich ritzt. Specif. Ge-

1) Chemic. Gaz. No. 71. p. 409.

wicht = 1,77. Sie ist eine chemische Verbindung von Kieselsäure mit Wasser = $\ddot{H}^3\dddot{Si}^2$, also eben so zusammengesetzt wie das Eisenoxydhydrat, welches gebildet wird, wenn sich Eisen unter Wasser oxydirt. Ebelmen hält es für wahrscheinlich, dass sie zu optischen Endzwecken geschliffen und angewandt werden könne.

Hydrophan.

Enthält der Aether, welcher auf diese Weise dem langsamen Einfluss von feuchter Luft überlassen wird, unzersetztes Kieselsuperchlorid, so bildet sich auf ähnliche Weise feste Kieselsäure, aber sie wird undurchsichtig und dies um so mehr, je grösser der Gehalt an Superchlorid war. Sie besitzt nun die Eigenschaft, welche das Mineral Hydrophan auszeichnet, dass sie, wenn man sie in Wasser liegen lässt, durchsichtig, aber beim Austrocknen wieder undurchsichtig wird. Es will danach scheinen, als würde die Undurchsichtigkeit durch die Portion von der Säure bedingt, welche bei der Zersetzung des Superchlorids gebildet wird. Die Undurchsichtigkeit wird auch durch andere zufällig eingemengte Körper bewirkt, aber dann verschwindet sie nicht unter Wasser.

Kohlenstoff. Eigenschaft der Holzkohle, aufgelöste Körper auszufällen.

Ueber die Eigenschaft der Holzkohle und Thierkohle, aus Lösungen aufgelöste Körper auszufällen, sind Versuche von Weppen[1]), Chevallier[3]) und Warrington[3]) angestellt worden. Unter diesen sind die von Weppen die vielseitigsten. Von unorganischen Stoffen fand er die Fällung auf Kohle von

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LV, 241.
2) Journ. für pract. Chem. XXXV, 356.
3) Phil. Mag. XXVII, 269.

Schwefelsaurem Kupferoxyd	Zinnchlorür.	
Zinkoxyd	Quecksilberchlorid.	
Eisenoxydul	Essigsaures Eisenoxyd.	
Chromoxyd	Salpeters. Nickeloxyd.	
Salpetersaur. Quecksilberoxyd	„	Kobaltoxyd.
Essigsaur. Bleioxyd	„	Quecksilberoxydul.
Tartarus antimonialis	„	Silberoxyd.

Ein Gran von diesen Salzen, aufgelöst in ½ Unze Wasser, wurde von 30 Gran Beinschwarz, welches vorher mit Salzsäure ausgekocht, dann wohl ausgewaschen und gelinde geglüht worden war, ausgefällt. Aber die Ausfällung geschah nicht ganz vollständig, und mehr hinzugesetzte Kohle verminderte zwar die Spur von dem Metalloxyd, welche unausgefällt geblieben war, aber sie fällte es doch nicht völlig aus. Die Ursache davon liegt darin, dass die Kohle ein basisches Salz auf sich niederschlägt und die Flüssigkeit saurer wird, so dass die Säure den letzten Rest von dem Metalloxyd mit einer Vereinigungskraft aufgelöst zurückhält, welche die Kohle nicht zu überwinden vermag. Dagegen fällt die Kohle das Metalloxyd aus solchen Salzen vollständig aus, welche in kaustischem Ammoniak auflöslich sind.

Aber die Kohle fällt auch Bleioxyd aus seiner Lösung in Kali, und aus Lösungen von antimonsaurem Kali oder wolframsaurem Ammoniumoxyd die Metallsäuren derselben, indem das Alkali in der Lösung zurückbleibt. Sie zersetzt sowohl Chromsäure als auch zweifach-chromsaures Kali, zwar langsam bei gewöhnlicher Lufttemperatur, aber doch vollständig, und von dem Kalisalze bleibt kohlensaures Kali in der Lösung zurück. Auf arseniksaures Natron übt sie keine, auf

in Wasser gelöste arsenige Säure eine weniger bedeutende Wirkung aus.

Aus Schwefelsalzen von Arsenik und Antimon mit Schwefelammonium scheidet sie das Sulfid ab. Jod wird aus seiner Lösung in Wasser oder in Jodkalium auf Kohle niedergeschlagen, und aus einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodammonium wird das Jodid abgeschieden. Aber sie fällt nicht Schwefel aus seiner Lösung in Alkohol oder in Terpenthinöl.

Salze mit alkalischer Basis: saures weinsaures Kali, Kaliumeisencyanür, schwefelsaure Kalkerde, Alaun und Kalk aus Kalkwasser, scheinen sich durch die Kohle nicht abscheiden zu lassen. Dagegen zeigte sie eine Wirkung auf Chlorbarium, insbesondere wenn einige Tropfen kaustischen Ammoniaks hinzugesetzt wurden. Alle diese Ausfällungen geschehen durch Kochen rascher und vollständiger.

Von organischen Stoffen wurden Auflösungen von folgenden bitteren Extracten versucht: Wermuth, Coloquinten, Gentiana, Quassia, Cascarille, Bitterklee; aus allen wurde der bitterschmeckende Körper ausgefällt, wenn 3Mal so viel Kohle angewandt wurde, als von dem bitteren Extract. Der bittere Bestandtheil des Columbo-Extracts wurde durch ein gleiches Gewicht von Kohle ausgefällt. Das Extract der Aloë bedurfte sein 13faches Gewicht Kohle. Galläpfel-Extract und die reine Gerbsäure wurden durch ihre 10fache Gewichtsmenge von Kohle ausgefällt. Die Infusionen der Ratanhiawurzel und Chinarinde verloren durch doppelt so viel Kohle, als von den Pflanzenstoffen angewandt worden

war, die Eigenschaft, auf Eisensalze zu reagiren. Aus den Lösungen des Guajac- und des Jalappenharzes wurde das Harz durch die Kohle bis zu dem Grade niedergeschlagen, dass die Flüssigkeit nicht mehr durch Wasser getrübt wurde.

Chevallier's Versuche betreffen meist die Salze von Bleioxyd mit Salpetersäure und mit Essigsäure; er hat gezeigt, dass durch die Kohle das Bleioxyd daraus mit grosser Leichtigkeit vollkommen niedergeschlagen wird. Dagegen wird aus einer Lösung von Chlorblei kein Bleioxyd niedergeschlagen, so wie auch nicht aus einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit überschüssiger Säure.

Warrington wollte versuchen, dem englischen braunen Bier für einen commerciellen Zweck seine Farbe zu benehmen, und er fand dabei zu seiner Verwunderung, dass mit der Farbe auch das Bittere vom Hopfen verschwand. Dies veranlasste weitere Versuche mit anderen bitteren Stoffen, und er bekam dabei ähnliche Resultate. Er fand, dass selbst schwefelsaures Chinin, schwefelsaure Talkerde, Chlorbarium und schwefelsaures Natron (?) durch Beinschwarz ausgefällt wurden.

Ungeachtet in keiner dieser Untersuchungen etwas vorkommt, was nicht schon vorher von Anderen beobachtet worden wäre, so habe ich sie hier doch zusammenstellen zu müssen geglaubt, um auf die grosse Nothwendigkeit aufmerksam zu machen, diesen Gegenstand vollkommen erforscht zu erhalten. Die Anwendung der Kohle zu technischen chemischen Processen ist sehr gross, aber sie kann oft durch Unbekanntschaft mit diesen Eigenschaften in dieser Beziehung Verluste herbeiführen, welche nicht stattfinden würden, wenn

man zuverlässig erforscht gehabt hätte, was die Kohle fällt und was sie nicht fällt. Die Erforschung dieses Gegenstandes wird eine grosse Arbeit. Sie bietet freilich kaum etwas anderes dar, als allgemein nützliche Resultate, aber nichts was man brillant und unerwartet nennt, was in unseren Zeiten erforderlich zu sein scheint, um Wissenschaftsleute zu beschwerlichen Untersuchungen zu veranlassen, durch welche kein anderer besonderer Vortheil zu erreichen steht, als wissenschaftliche Berühmtheit. Es würde daher gut sein, wenn eine der öffentlichen Gesellschaften der Wissenschaften, welche jährlich einen Preis für gut ausgeführte Untersuchungen über bestimmte Gegenstände aussetzen, diesen zum Gegenstande einer Preisfrage machten, mit einem hinreichend grossen Preise, um damit die Mühe der Arbeit zu belohnen, und mit einer hinreichenden Zeit für die Ausführung der fast unzähligen Versuche. Der nahe Zusammenhang zwischen dem Vermögen der Kohle aufgelöste Stoffe auszufällen, und der Theorie für die Färbekunst dürfte dabei auch Berücksichtigung verdienen.

Chloroxalsäure. Kolbe[1]) hat zwei neue Methoden aufgestellt, um Chloroxalsäure hervorzubringen.

1. Kohlenchlorid, CCl, welches durch wasserfreies Chlorgas in Oxalchlorid, CCl^3, verwandelt wird, verwandelt sich dadurch bei Gegenwart von Wasser in Chloroxalsäure auf die Weise, dass bei der Bildung von 2 At. Oxalchlorid das eine At. davon, wie dies mit dem grösseren Theil der Chloride von elektronegativen Grundstoffen der

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIV, 191.

Fall ist, zersetzt wird in Salzsäure und in die dem Chloride entsprechende Säure, welche hier Oxalsäure ist, die sich dann mit Wasser und mit dem zweiten Atom Oxalchlorid zu wasserhaltiger Chloroxalsäure vereinigt. Von 4 At. Kohlenchlorid, 2 Aequivalenten Chlor und 3 At. Wasser entstehen 3 At. Salzsäure, und 1 Atom Oxalchlorid vereinigt sich mit 1 At. Oxalsäure, welche 1 At. unverändertes Wasser aufnimmt. Man kann sagen, dass hierin die Methode besteht, die Chloroxalsäure aus ihren Bestandtheilen zusammenzusetzen. Der Versuch wird so angestellt: Man giesst das Kohlenchlorid auf den Boden einer hinreichend geräumigen Flasche und bedeckt es darin mit einer Schicht Wasser, worauf die Flasche mit Chlorgas gefüllt wird, was auch schon vorher geschehen sein kann. Man stellt die Flasche dann verschlossen in die Sonne. Die Chloroxalsäure und Salzsäure, welche sich bilden, werden von dem Wasser aufgelöst; ist dieses dabei bis zu einem gewissen Grade sauer geworden, so wird das Wasser nicht mehr wie vorher zersetzt, indem sich zuletzt sehr viel von dem flüssigen Kohlenchlorid in festes Oxalchlorid verwandelt, welches sich nicht in der Flüssigkeit auflöst, und welches, einmal besonders gebildet, sich nicht durch Chlorgas und selbst reines Wasser verändern lässt. Die saure Flüssigkeit wird im luftleeren Raume verdunstet, in welchem 2 Gefässe eingestellt worden sind, das eine mit concentrirter Schwefelsäure, das andere mit trocknem Kalkhydrat, um Wasser und Salzsäure davon aufnehmen zu lassen. Zuletzt bleibt ganz reine Chloroxalsäure in Krystallen zurück.

Kolbe hat die Zusammensetzung derselben durch die Analyse ihres Silbersalzes bestätigt. Man erinnere sich hiebei, dass es der Versuch war, der die Bildung dieser Säure aus wasserhaltiger Essigsäure und Chlorgas erklären sollte, welcher der Wissenschaft die Metalepsie und Typen-Theorie zugezogen hat. Die richtige Erklärung liegt hier klar vor Augen.

2. Die ergiebigste Bereitungsmethode der Chloroxalsäure besteht jedoch darin, dass man Chloral mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Das Chloral besteht aus $C^4 Cl^5 HO^2$, werden noch 2 At. Sauerstoff hinzugefügt, so hat man die Elemente für die wasserhaltige Chloroxalsäure $= \dot{H} + CCl^5 + \dddot{C}$.

Bei der Aufstellung der wahrscheinlichen Zusammensetzungsarten des Chlorals in meinem Lehrbuche (5te Aufl. I, 689) habe ich eine, allem Ansehen nach die wahrscheinlichste von diesen Zusammensetzungsarten, ganz übersehen, nämlich $= CCl^3 + CHO^2$, oder Oxalchlorid-Formylbioxyd, nach welcher Kolbe die rationelle Zusammensetzung desselben betrachtet. Das Formylchlorid in dieser Formel wird von der Salpetersäure auf die einfache Weise zersetzt, dass das Wasserstoff-Aequivalent darin sich in Wasser verwandelt, und dass das übrigbleibende $\ddot{C}$ ein Atom Sauerstoff aufnimmt und damit Oxalsäure bildet, welche mit dem Oxalchlorid in Verbindung bleibt.

Die Bereitung aus Chloral geschieht am besten auf folgende Weise: das noch nicht völlig reine Chloral, welches erhalten wird, wenn man Alkohol bis zur Vollendung durch Chlor zersetzt, wird mit seiner 6fachen Gewichtsmenge gewöhnlicher

Schwefelsäure behandelt, indem man es damit in Berührung lässt, bis es dadurch in die unlösliche Modification übergegangen ist, und einen harten porcellanartigen Körper bildet, von dem man die Säure abgiesst. Es wird dann mit Wasser zu einem feinen Pulver gerieben, und aus diesem die anhängende Säure vollkommen ausgewaschen. Auf diese Weise wird es auf ein Mal von Alkohol, Aether, Essigsäure und Schwefelsäure befreit. Es ist nicht erforderlich, dasselbe durch Destillation wieder in die flüssige Form zurückzuführen, sondern man wendet es am besten in Gestalt von diesem Pulver an.

Beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure erhitzt es sich und entwickelt eine Menge rother Dämpfe, aber späterhin muss die Wirkung durch Wärme unterstützt werden, bis das Pulver völlig aufgelöst worden ist. Man destillirt dann den grössten Theil der Salpetersäure davon ab und bringt den Rückstand in einen luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalkhydrat, bis er krystallisirt. Sie ist dann frei von Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure, aber sie enthält eine Spur von Chloral, welches Schwierigkeiten veranlasst, wenn man recht reine Salze daraus darstellen will. Flüssiges Chloral verwandelt sich in einer Lösung von chlorsaurem Kali beim Vermischen mit Salzsäure in Chloroxalsäure, aber das feste Chloral verändert sich dadurch nicht.

Kolbe kommt von da auf Betrachtungen über die Ansicht, nach welcher ich die Zusammensetzung der Essigsäure in meinem Lehrbuche der Chemie, I, 709, angeführt habe, nämlich dass sie eine gepaarte Oxalsäure sein könne und die ra-

tionelle Zusammensetzung $= \overline{C}H^3 + \ddot{C}$ habe. Er tritt dieser Ansicht bei und hält sie aus folgenden Gründen für wahrscheinlicher: Wird die Chloroxalsäure mit so viel Kalium-Amalgam behandelt, dass dieses auf jedes Atom von der Säure 6 At. Kalium enthält, so verwandelt sich das Oxalchlorid in $\overline{C}H^3$ oder in Methyl, welches dann als Paarling mit der Oxalsäure verbunden bleibt, ganz so wie es mit der Dithionsäure geschieht.

Dieses würde jedoch keinen eigentlichen Beweis abgeben, indem das $\overline{C}H^3$ auch als mit dem Radical der Oxalsäure zu einem einzigen Radical verbunden gedacht werden könnte, aber Kolbe führt das merkwürdige Verhältniss an, dass wenn das angewandte Kalium-Amalgam weniger, z. B. nur 3 At. Kalium enthält, man keine Spur von Essigsäure erhalte, sondern die Chloroxalsäure sich dann in eine andere weniger chlorhaltige Säure verwandele; dies geschieht ohne alle Gasentwickelung, und alles dasselbe findet, wie wir gesehen haben, auch bei der Oxalchlorid-Dithionsäure statt. Wenn sich dieses alles so verhält, so kann es als entschieden angesehen werden, dass die Essigsäure Methyl-Oxalsäure ist. Kolbe ist durch Umstände verhindert worden, diesen höchst wichtigen Theil seiner Untersuchungen zu beendigen, deren Resultate er jedoch gegen die Metalepsie und Typen-Theorie geltend zu machen sucht, worauf wir in der organischen Chemie wieder zurückkommen.

In Betreff der Nomenclatur für die Chloroxalsäure dürfte es mir erlaubt sein, einen Vorschlag zu machen. Das Oxalchlorid ist nicht die einzige Verbindung des Chlors mit dem Radical der

Oxalsäure, welche sich mit der Oxalsäure vereinigen kann, sondern wir werden noch weiter unten eine andere kennen lernen, in welchem ein dem Oxaloxyd im Oxamid, $= \ddot{\overline{C}}$, proportionale Chlorverbindung $= \overline{C}Cl^2$, mit Oxalsäure verbunden ist. Auf diese Weise erhalten wir mehrere Chloroxalsäuren, und nichts lässt sich darüber voraussagen, ob nicht auch eine $\overline{C}Cl + \dddot{\overline{C}}$ entdeckt werde. Die ganze Klasse von Säuren kann daher *Chloroxalsäuren* genannt werden; $\overline{C}Cl + \dddot{\overline{C}}$ kann man einfach *Chloroxalsäure* nennen, $\overline{C}Cl^2 + \dddot{\overline{C}}$ *Bichloroxalsäure* und $\overline{C}Cl^3 + \dddot{\overline{C}}$ *Trichloroxalsäure*, je nach der Anzahl von Chlor-Aequivalenten. Mit dieser einfachen Nomenclatur dürften wir uns wenigstens eine Zeitlang helfen können.

Filhol[1]) hat eine neue Methode angegeben, um mit Leichtigkeit und mit wenig Kosten Kohlenoxydgas zu bereiten. Sie besteht darin, dass man Zucker (Rohr- oder Traubenzucker) oder Stärke mit der 4fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme behandelt. Das Gas entwickelt sich leicht und man unterbricht die Operation, wenn die Masse anfängt fest zu werden. Von 20 Grammen Rohrzucker wurden ungefähr 75 Cub. Zoll (2 Liter) Gas erhalten, wovon $\frac{1}{3}$ Kohlensäuregas war, welches daraus, gleichwie auch das ausserdem dabei entwickelte schwefligsaure Gas, entfernt wird, wenn man das Gas über Kalkmilch auffängt. Diese Methode ist von allen Bereitungsarten auf nassem Wege die billigste. Kohlenoxyd.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen war

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 99.

Pelouze's Angabe, dass Milchsäure und di[e] Salze derselben auf dieselbe Weise mit Leichtigkeit Kohlenoxydgas liefern, so dass 6 Gr. milchsauren Eisenoxyduls, welche 3¾ Gr. Milchsäur[e] enthalten, 1 Liter reines Kohlenoxydgas liefern.

Levol[1]) hat gezeigt, dass Kohlenoxydgas au[s] einer Lösung von neutralem Goldchlorid kalt un[d] im Tageslichte metallisches Gold abscheidet.

Kohle und Graphit mit Schwefelsäure.

Marchand[2]) hat das Gas untersucht, welches sich bei der Bereitung des schwefligsauren Gases aus Kohle und Schwefelsäure entwickelt, und hat gefunden, dass, nachdem daraus das schwefligsaure Gas durch Braunstein condensirt worden war, ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas übrig blieb, welches eine unbedeutende Quantität Kohlenwasserstoffgas enthielt. Im Anfange enthält das Gas fast gleiche Volumen von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas, aber während der Operation nimmt die Quantität des ersteren so ab, dass sie am Ende nicht mehr als ungefähr $\frac{1}{6}$ vom Volum des Kohlensäuregas beträgt.

Darauf behandelte er Graphit in einem Destillations-Apparate mit Schwefelsäure. Die Einwirkung geschah nicht eher als beim Siedepunkt der Schwefelsäure. Aber dabei bildete sich kei[n] Kohlenoxydgas, sondern im Anfange nur schweflige Säure; nachher kam auch Kohlensäuregas un[d] am Ende, nachdem der grösste Theil von de[r] Schwefelsäure übergegangen war, betrug das Kohlensäuregas fast 1 Theil auf 2 Th. schwefligsaure[s] Gas oder = 10,5 : 23,0. Der Graphit veränder[t]

1) Revue Sc. et Industr. de Mr. Quesneville. XX, 304.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 228.

dabei nicht sein Ansehen. Da es klar ist, dass die Schwefelsäure, welche durch die Kohle in schweflige Säure verwandelt wird, während die Kohle Kohlensäure bildet, 1 Th. Kohlensäuregas auf 2 Th. schwefligsaures Gas entwichen musste, und da dieses nicht eher als am Ende stattfindet, so muss alle der Sauerstoff, welchen die Schwefelsäure abgibt und welcher nicht in Gestalt von Kohlensäuregas zum Vorschein kommt, mit dem Graphit in Verbindung bleiben. Auch fand er, dass, ungeachtet der Graphit im Ansehen ganz unverändert geblieben war, die Graphitschuppen, nachdem die Schwefelsäure daraus durch warmes Wasser ausgezogen worden war, so dass damit von Neuem gekochtes Wasser nicht mehr durch Barytsalz getrübt wurde, die Eigenschaft hatten, beim Erhitzen zu erweichen und sich wurmförmig aufzublähen zu einer metallisch glänzenden grauen Masse von einem vielfach grösserem Volum, als das der erhitzten Schuppen, und von losem und leichtem Gewebe, so dass sich die Masse leicht zwischen den Fingern zu Blättchen zusammendrücken lässt. Nach der Verbrennung derselben mit Salpeter und kohlensaurem Natron wurde beim Vermischen der Lösung der Salzmasse mit Chlorbarium schwefelsaurer Baryt erhalten, welcher 3 Procent Schwefel entsprach, aber nach verschiedenen Bereitungen in der Quantität verschieden ausfiel, weshalb Marchand die Zusammensetzung nicht bestimmter studirte. Es ist jedoch klar, dass diese Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff grosse theoretische Wichtigkeit hat und ein genaueres Studium verdient. Siedende kaustische Kalilauge zog

daraus keine Schwefelsäure aus und veränderte auch nicht das Verhalten der Schuppen im Feuer. Wurden die Schuppen mit festem Kalihydrat geschmolzen, so blähten sie sich bei einer gewissen Temperatur darin auf. Das Kali, gesättigt mit Essigsäure und verdunstet, gab ein im Alkohol völlig auflösliches Salz, und es enthielt also kein schwefelsaures Kali.

Elaylgas. Faraday[1]) hat bei seinen Versuchen über die Condensation der Gase einige neue Beobachtungen über das Elaylgas (ölbildendes Gas) mitgetheilt. Er hat gefunden, dass dieses Gas, wenn es aus völlig reinen Materialien und mit der erforderlichen Sorgfalt gebildet worden ist, dennoch Einmengungen von anderen Gasen, welche nicht Elaylgas sind, enthält. Nachdem dieses Gas durch Schütteln mit seiner halben Volummenge Wassers von Alkohol, und durch einen dicken Brei von Kalkhydrat mit Wasser von Aether und schwefliger Säure gereinigt worden war, so löste wasserfreier Alkohol und Aether davon sein doppeltes Volum auf, Terpenthinöl löste sein $2\frac{1}{7}$faches und Baumöl sein gleiches Volum davon auf. Aber wenn das Gas, welches unabsorbirt geblieben war, mit einer neuen Quantität von dem Lösungsmittel behandelt wurde, so wurde dieses nicht in demselben Grade damit gesättigt, und zwar betrug die absorbirte Quantität für jede Wiederholung immer weniger, was ausweist, dass sich der Rückstand wie ein gemengtes Gas verhält. Das Ungelöste brannte noch mit leuchtender Flamme, aber mit welchen Gasen das Elaylgas gemengt

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 283.

war, hat er noch nicht genauer zu bestimmen Gelegenheit gehabt.

Der mit Elaylgas gesättigte Aether wird von Wasser zuerst aufgelöst, worauf das Gas anfängt sich in kleinen Blasen aus der Lösung abzuscheiden, deren Quantität beim Erwärmen zunimmt, so dass die Hälfte von dem Elayl daraus gasförmig ausgetrieben werden kann. Die Lösung in Alkohol lässt sich ohne Entwickelung von Gas mit ihrer doppelten Menge Wassers vermischen, aber in der Wärme entwickelt sich aus dieser Lösung die Hälfte von dem aufgelösten Gase. Wie sich die Auflösungen des Elaylgases in Baumöl und in Terpenthinöl beim Erwärmen verhalten, ist nicht angegeben worden. Faraday bezeichnet diese Methoden als eine Art, sich Elaylgas rein zu verschaffen.

Cyanchlorid, verbunden mit Oxalchlorid.

Bonis [1]) hat gefunden, dass wenn man eine beim Sieden gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid in eine Flasche giesst, dieselbe dann mit Chlorgas füllt und verschlossen in den Sonnenschein stellt, sich aus der Flüssigkeit ein gelber ölartiger Körper abscheidet, welcher einen beissenden Geschmack und reizenden Geruch besitzt, die Augen zu Thränen reizt, schwerer als Wasser und in diesem unlöslich ist, und welcher sich allmälig zersetzt, unter Abscheidung von Oxalchlorid = $\mathrm{CCl^5}$. Er besteht nach seiner Analyse aus $\mathrm{2CyCl^2 + CCl^5}$. Er hat einige seiner chemischen Verwandlungen beschrieben, aber in dem ganzen Aufsatze nicht so klar, dass ich eher etwas

1) Chemic. Gaz. Nr. 69. p. 365.

darüber anführen könnte, als bis die Arbeit in ihrer Ganzheit bekannt gemacht worden sein wird.

Producte von Schwefelkohlenstoff mit Chlor.

Zu den Angaben von Kolbe über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gegen Chlor, welche in den Jahresberichten 1844, S. 77, und 1846, S. 90, angeführt worden sind, werde ich noch einige andere aus Kolbe's ausführlicherer Abhandlung [1]) darüber entnommene hinzufügen. Wasserfreies Chlorgas vereinigt sich, wenn es durch Schwefelkohlenstoff, welcher darin abdunstet und dann durch ein glühendes, mit Porcellanstücken gefülltes Rohr geleitet wird, mit dem Schwefelkohlenstoff und condensirt sich damit beim Abkühlen zu einem gelben Liquidum, welches aus 1 At. Kohlensuperchlorid $= \text{C€l}^2$ und 2 At. Schwefelsuperchlorür $= \text{S€l}^2$ besteht. Wird dieses Liquidum über Kalihydrat destillirt, so wird der Chlorschwefel zerstört, indem sich seine Bestandtheile mit dem Kali vereinigen, und das Kohlensuperchlorid überdestillirt, in seinen Eigenschaften ganz so beschaffen, wie es aus Methylchlorür durch Chlorgas erhalten wird. Kolbe beschreibt es auf folgende Weise: Es ist ein farbloses Liquidum, riecht angenehm ätherartig, hat 1,56 specif. Gewicht, siedet bei $+77^0$, lässt sich in der Flamme einer Spirituslampe entzünden und verbrennt mit Entwickelung von Salzsäure. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde durch Versuche $= 5{,}24$ gefunden. Das berechnete ist $= 5{,}29$. Es ist unlöslich in Alkohol, und wird diese Lösung mit Kaliumsulfhydrat vermischt und destillirt, so geht Kohlenchlorid $= \text{C€l}$ in Gestalt ei-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 145.

ner farblosen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit über.

Wird Brom und Schwefelkohlenstoff durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, so erhält man diese Producte nicht, indem beide unverändert durchgehen.

Lässt man Schwefelkohlenstoff in feuchtem Chlorgas stehen, so wird er auf eine andere Weise zersetzt. Man bewerkstelligt diese Verwandlung auf die Weise, dass man eine grössere Flasche von 2 Kannen Inhalt zur Hälfte mit Salzsäure und Braunstein füllt, dann 50 Grammen Schwefelkohlenstoff hinzumischt und die Flasche sogleich mit ihrem eingeschliffenen Stöpsel verschliesst. Man lässt sie dann an einem kalten Orte mehrere Tage lang stehen, während welcher die Masse darin häufig umgeschüttelt wird. Der Stöpsel darin muss jedoch von Zeit zu Zeit gelüftet werden, um einen zu starken Druck darin zu verhüten. Darauf wird die Flasche einer Temperatur von + 30° oder am besten mehrere Tage lang in den Sonnenschein gestellt, bis sich der Schwefelkohlenstoff darin verwandelt hat. Mischt man 100 bis 200 Gr. Salpetersäure zu der Salzsäure, so wird dadurch die Verwandlung sehr befördert. Bei der Destillation der Masse geht dann das neue Product über, nachdem zuerst noch unveränderter Schwefelkohlenstoff abdestillirt ist, worauf man die Vorlage wechselt. Es setzt sich in dem Halse der Retorte und in dem Destillate in kampherähnlichen Krystallen ab. Man erhält davon zum Wenigsten das doppelte Gewicht des Schwefelkohlenstoffs. Es ist der von mir und A. Marcet vor 34 Jah-

ren beschriebene und analysirte Körper. Ein Atom Schwefelkohlenstoff bringt mit 4 Aequivalenten Chlor und mit 2 At. Wasser 1 At. von der krystallisirten Verbindung hervor, und ausserdem 2 Aequivalente Salzsäure, indem 1 At. Schwefel abgeschieden wird. Die krystallisirte Verbindung besteht aus 1 At. schwefliger Säure und 1 At. Kohlensuperchlorid. Daher muss sie *schwefligsaures Kohlensuperchlorid* genannt werden, und man kann sie als eine Kohlenaci-chlorid $\triangleq CCl^2 + \ddot{C}$ betrachten, in welchem die Kohlensäure durch schweflige Säure ersetzt worden ist. Kolbe gibt von diesem Körper folgende nicht bemerkte Umstände an: Er schmilzt bei + 135° und siedet bei + 170°. Er sublimirt bei der Wärme der Hand im luftleeren Raume zu diamantglänzenden kleinen rhombischen Tafeln, welche durch Abstumpfung häufig in sechsseitige Prismen verwandelt werden. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde = 7,43 gefunden. Berechnet nach 1 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Kohlensuperchlorid, condensirt von 2 zu 1 Vol. fällt es zu 7,51 aus. Wird das Gas davon durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, so zersetzt es sich in Chlorgas und schwefligsaures Gas, welche weggehen, und in Kohlenchlorid, welches sich condensirt. Durch einen grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure wird er in schweflige Säure, Salzsäure und in Kohlen-Aci-Chloridgas zersetzt.

Leitet man schwefligsaures Gas in hinreichender Menge in seine Lösung in Alkohol, so zersetzt er sich auf diese Weise, dass 1 Aequivalent Chlor aus dem Kohlensuperchlorid austritt,

dadurch das 1 At. schwefliger Säure 1 At. Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit diesem Chlor-Aequivalent zu Salzsäure vereinigt. Dadurch entsteht *schwefligsaures Kohlenchlorid* = $\mathrm{CCl} + \dot{\dot{S}}$ in der Flüssigkeit. Dasselbe kann nicht aus der Flüssigkeit oder von den Säuren abgeschieden werden, weil es in Wasser leicht auflöslich ist und nicht das Abdampfen verträgt. Es ist sauer, aber es wird durch Basen zersetzt, indem sich beim Sättigen damit durch Aufnahme von 1 At. Wasser in die Verbindung Formylsuperchlorür-Dithionsäure bildet. Es absorbirt Chlor, wenn man dieses hineinleitet, und bildet wieder schwefligsaures Kohlensuperchlorid, welches sich niederschlägt. Brom fällt es ebenfalls, aber der Niederschlag enthält dann ein Gemenge von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid und schwefligsaurem Bromsuperchlorid. Schwefligsaures Kohlenchlorid.

Das schwefligsaure Kohlenchlorid bildet sich auch, wenn man die Lösung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids in Alkohol mit Schwefelwasserstoff behandelt, oder wenn man Zinnchlorür damit vermischt. In dem ersteren Falle bildet sich Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel, und in dem letzteren Falle Zinnchlorid, während das Kohlensuperchlorid in Chlorid verwandelt wird.

Ich habe im Jahresberichte 1845, S. 94, und 1846, S. 96, einander widerstreitende Untersuchungen über das Mellan angeführt. Die dort zuletzt mitgetheilten Analysen des Mellankaliums und des Mellansilbers von Liebig schienen doch darzulegen, dass dieser Körper aus C^6N^8 besteht, und dass 1 At. davon sich mit 1 At. Silber oder Kalium vereinigt. Dies ist jedoch wiederum zu Mellan.

einer Streitfrage geworden. Laurent [1]), welcher fleissig Gesetze für die organische Zusammensetzung aufstellt, erklärt, dass in allen organischen Verbindungen, welche Stickstoff, Arsenik oder Phosphor enthalten, die Anzahl der Atome von diesen Elementen, sei es Stickstoff, Arsenik oder Phosphor, zusammengelegt mit der Anzahl der Atome von Wasserstoff oder von irgend einem anderen Körper, durch welchen der Wasserstoff substituirt werden kann, so beschaffen ist, dass sie entweder 4 oder einem Multiplum davon mit einer ganzen Anzahl entspricht, d. h. mit anderen Worten, dass die Summe von der Art ist, dass sie durch 4 gerade auf getheilt werden kann. Ein Grund zu dieser Annahme ist nicht vorhanden, und wo sie nicht eintrifft, kann man sich mit Multiplication helfen, bis sich aus so vielen zusammengesetzten Atomen ein einziges machen lässt, worin die Zahl durch 4 dividirt werden kann.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat Laurent gefunden, dass die Mellanüre nicht ohne Hinzufügung von Wasserstoff und Sauerstoff bloss aus R + C^6N^4 bestehen können, und dass sich Liebig in seinen Analysen geirrt haben müsse. Diese Mellanüre müssen bestehen

Mellankalium aus	$C^{12}N^8H^2KO^2$,	getrocknet bei		+ 180°
Mellansilber —	$C^{12}N^8H^2AgO^2$,	„	„	+ 130°
Mellanwasserstoffsäure —	$C^{12}N^8H^4O^2$,	„	„	+ 180°.

Dies will auch Laurent in Gemeinschaft mit Gerhardt gegen Liebig bewiesen haben.

Es sind keine andere analytische Resultate als

---

1) L'Institut, Nr. 612. p. 333.

nur von der Mellanwasserstoffsäure angeführt worden, worauf ich sogleich wieder zurückkomme. Es zeigt sich sogleich, dass sie auf jedes Atom von dem basischen Metall 1 Atom Wasser und 1 At. Sauerstoff hinzugefügt und dass sie das Atomgewicht des Kohlenstoffs um die Hälfte niedriger, als wir, berechnet haben. Wie dies mit dem angeführten Gesetz übereinstimmt, ist nicht leicht einzusehen, aber das Gesetz ist ein Traum und als solcher gleichgültig.

Ein Atom Wasser, welches zu den Mellanüren hinzukommt, und welches wiederum daraus entfernt werden kann, macht auch keinen wesentlichen Umstand aus; aber ob sich Liebig so geirrt haben sollte, dass 1 At. Sauerstoff darin enthalten wäre, wird hier zu einer Hauptfrage, wiewohl allerdings nach Laurent und Gerhardt auch das Wasser nicht eher daraus zu entfernen sein soll, als bis das Ganze zerstört wird. Nach Liebig's Versuchen wird jedoch das Wasser in einer niedrigeren Temperatur als bei + 180° daraus abgeschieden. Er fand, dass 100 Theile Mellansilber nach dem Trocknen bei + 140° nach Versuchen 53,03 Th. Silber enthalten. Nach der Rechnung würden 53,92 Th. erhalten werden müssen. Aber bei dem Verbrennungs-Versuche wurden 1,41 Proc. Wasser erhalten, welche schwerlich etwas anderes als nicht abgeschiedene Feuchtigkeit bedeuten konnten. Aber da Liebig aus diesem Salze, nach dem Trocknen bei + 140°, 53,03 Proc. Silber bekam, so mussten Laurent und Gerhardt, welche das Salz in einer Temperatur von + 180° trockneten, bei ihren Analysen und nach ihrer Ansicht nur 49,75 Proc.

Silber erhalten haben, aber 4,19 Proc. Wasser. Hier ist also ein Unterschied von mehr als 3 Proc. in dem Silber-Gehalte, welcher so leicht zu bestimmen ist. Auf welcher Seite ein so grosser Fehler begangen worden sein kann, dürfte nicht schwer zu entscheiden sein.

Der einzige in den Zahlen ausgeführte Beweis, ist „dass die Mellanwasserstoffsäure, im Fall Liebig Recht hätte, beim stärkeren Erhitzen 1 Aequivalent Wasserstoff verlieren müsste, welches sie nach ihnen enthält; aber sie verliert 16 Proc. und darüber und dieser Verlust ist Wasser." Dieser Beweis ist sprechend, sowohl in Rücksicht auf die falsche Voraussetzung, womit er beginnt, als auch auf das Schlussresultat. Liebig hat angegeben, dass die Mellanwasserstoffsäure, so wie er sie bereitet, bei der trocknen Destillation zuerst Stickgas, dann Cyanwasserstoffsäure, wobei der Rückstand gelb wird, und zuletzt Cyangas liefert (Jahresb. 1846, S. 98). Laurent und Gerhardt erhielten nur Wasser; aber wohin kommt das Sauerstoffatom? bleibt C^6N^8O zurück? darüber geben sie keine Aufklärung.

Metalle. Magnetische Kraft derselben.

Faraday [1]) hat untersucht, ob nicht die Metalle beim Abkühlen bis zu der niedrigen Temperatur, welche im luftleeren Raume mit fester Kohlensäure und Aether erhalten wird, magnetische Polarität bekommen; aber sie zeigten sämmtlich darin nicht das geringste Merkmahl von magnetischer Polarität (vgl. Jahresb. 1841, S. 79). In Betreff des Kobalts hatte Faraday angegeben, dass es nicht magnetisch sei, was er jetzt

1) Poggend. Ann. LXV, 643.

berichtigt. Er fand, dass Nickel seine magnetische Kraft in der Hitze, welches siedendes Oel hat, verliert; das Kobalt verliert sie dagegen nicht eher als nahe bei dem Schmelzpunkt des Kupfers, und Eisen und Stahl schon beim Glühen. Die Temperatur vermindert bei dem Kobalt nicht allmälig die magnetische Kraft, sondern diese verschwindet darin auf ein Mal, wenn die dazu gehörige Temperatur eintritt.

Lösung der Metalle mit Entwickelung von Wasserstoffgas.

Millon [1]) hat die Bemerkung gemacht, dass sich Zink weit rascher auflöst und in einerlei Zeit mehr Wasserstoffgas gibt, wenn man zu der Schwefelsäure eine geringe Quantität von einem weniger elektropositiven Metall setzt. Durch Vermischung der Schwefelsäure mit ein wenig Platinchlorid kann die Entwickelung von Wasserstoffgas bis zu 150 Mal rascher gesteigert werden, als sie in einerlei Zeit von einer gleich grossen Zink-Oberfläche mit reiner Säure von derselben Verdünnung stattfinden würde. Es ist dies das allgemein bekannte Phänomen, dass man einen Platindraht um ein Stück Zink wickelt, um die Schnelligkeit der Lösung zu vermehren; denn das Zink schlägt Platin auf sich nieder, und man erhält dadurch ein hydroelektrisches Zink-Platin-Paar. Quecksilber macht eine Ausnahme, indem es die Oberfläche des Zinks überall amalgamirt und durch die Dicke des Amalgams die Schnelligkeit der Lösung verhindert. Mit ein wenig Platinchlorid versetzte Salzsäure löst Blei und Kupfer mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Beim Blei geschieht dies schon in kalter verdünnter

1) Poggend. Ann. LXVI, 449.

Salzsäure, beim Kupfer ist dazu Erwärmung nöthig, wenn die Säure mit 3—4 Theilen Wasser verdünnt worden ist, aber die Entwickelung von Wasserstoffgas wird dann eben so rasch, wie von Zink. Mit 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnte und mit Platinchlorid versetzte Salpetersäure löst Kupfer viel schwieriger auf als ohne den Zusatz. Kommt aber ein salpetersaures Salz mit alkalischer Basis in der Quantität hinzu, dass die Basis darin das Chlor in dem Platinchlorid sättigen kann, so wird die Lebhaftigkeit der Auflösung wieder hergestellt.

Diese Versuche sprechen sehr deutlich aus, dass die grössere Vereinigungskraft zwischen Säure und Metall von dem durch die Berührung mit dem abgesetzten Metall vermehrten elektropositiven Zustande abhängt, und dass dieser die Vereinigungskraft bestimmt, aber nicht umgekehrt, dass die letztere den elektrischen Zustand bestimmt.

Fällung der Metalle auf einander in Gestalt von dichten Ueberzügen.

Böttger[1]) hat verschiedene Methoden angegeben, um ein Metall mit einem anderen zu überziehen.

Er überzieht Kupfer und Messing mit einer festen Platindecke, indem er sie als negative Leiter für den hydroelektrischen Strom in eine warme Lösung von Platinsalmiak in mit Ammoniak vermischten Wasser hält. Wird die Operation mit einer neuen Flüssigkeit fortgesetzt, so erhält man den Ueberzug so dicht, dass Salpetersäure damit gekocht werden kann, ohne kupferhaltig zu werden.

Einen vollständigen und zusammenhängenden

---

1) Materialien zu Versuchen für chemische und physikalische Vorlesungen von Prof. Dr. Rud. Böttger. Frkf. a. M.

Ueberzug von Nickel auf Kupfer und Messing wird auf ähnliche Weise in einer Lösung von reinem schwefelsaurem Nickeloxyd in Ammoniak erhalten.

Einen zusammenhängenden Ueberzug von Eisen bekommt man in einer aus Ammonium-Eisenchlorür und schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak gemengten Lösung.

Eisen, Stahl und Gusseisen überzieht er mit einer amalgamirten Oberfläche auf folgende Weise: 12 Theile Quecksilber, 1 Th. Zink, 2 Th. Eisenvitriol, 12 Th. Wasser und $1\frac{1}{2}$ Th. Salzsäure von 1,20 specif. Gewicht werden mit einander vermischt, das gehörig gereinigte Eisenstück hineingelegt und die Masse bis zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Weile ist das Metall mit einer spiegelblanken, amalgamirten Decke überzogen, auf welcher dann die Vergoldung angebracht werden kann.

Alkali und erdenbildende Metalle und ihre Verbindungen mit Metalloiden.

Baryt- und Strontianerde-Hydrat.

Filhol[1]) hat die krystallisirten Hydrate von Baryterde und Strontianerde bereitet und analysirt. Das *Barythydrat* fand er bei 6 wiederholten und sehr gut mit einander übereinstimmenden Versuchen nach der Formel $\dot{Ba} + 8\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt, was einem Wassergehalt von 51,36 Proc. entspricht (die Mittelzahl aus den Versuchen = 51,43 Proc.).

Das *Strontianhydrat* fand er dagegen = $\dot{Sr} + 9\dot{\bar{H}}$; Wassergehalt = 60,99 Proc. Diese Wassergehalte entsprechen nicht denen, welche andere eben so zuverlässige Chemiker erhalten haben. Phillips (Jahresb. 1837, S. 98) fand in den Hydraten beider Erden 10 Atome Wasser.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. LII, 271.

Denham Smith (Jahresb. 1838, S. 106), welcher das Barythydrat durch künstliche Abkühlung auskrystallisirte, erhielt $\dot{B}a + 17\dot{H}$. In einer höheren Temperatur bekam er Krystalle von einer anderen Form. Sollte nicht das ganze Geheimniss darin liegen, dass diese Hydrate, gleichwie die Salze, welche viele Atome Krystallwasser aufnehmen, in ungleichen Temperaturen eine verschiedene Anzahl von Wasseratomen binden? Ich machte schon im Jahresberichte 1837 darauf aufmerksam, und bitte, damit diese Frage einmal richtig entschieden werde, die Versuche zu wiederholen. Werden die Wassergehalte ungleich gefunden, so muss nothwendig die Form der Krystalle genau untersucht werden, damit nicht Gemenge analysirt werden.

Phosphorcalcium.

Ich erwähnte im vorigen Jahresb., S. 143, der Untersuchung von Thénard über die Zusammensetzung des Phosphorcalciums. Ich will hier aus seiner nachher darüber herausgegebenen Abhandlung [1]) seine Beschreibung von dieser Verbindung hinzufügen. Er bereitete sie auf die Weise, dass er einen konischen Tiegel anwendet, der mit einem Deckel versehen ist, und welcher im Boden ein Loch hat, in welches der kurze Hals eines Kolbens von Tiegelmasse passt, welcher dicht eingekittet wird. Der Phosphor wird in den Tiegel gelegt und dieser nach dem Bedecken erwärmt, so dass der Phosphor schmilzt und hinab in den Kolben fliesst. Dann kommt der Kalk in den Tiegel. Dieser Kalk ist aus künstlich bereitetem kohlensauren Kalk gebrannt, mit Wasser gelöscht,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 12.

zu Cylinder oder Kugeln geformt und dann wieder durch starkes Ausglühen von Wasser befreit werden. Der Tiegel wird so gestellt, dass der Kolben unter den Rost zu stehen kommt, der Tiegel mit Kohlen umgeben und diese oberhalb desselben angezündet. Ehe er so heiss wird, dass der Phosphor in dem Kolben kocht, glüht der Kalk, und wenn sich der Tiegel mit Phosphorgas füllt, so wird dieses von dem Kalk absorbirt. Um sicher zu sein, dass sich der Kalk völlig mit Phosphor sättigt, muss der Phosphor im Ueberschuss angewandt werden. Kleinere Quantitäten von Phosphorcalcium werden in einem Porcellanrohr bereitet, worin der Phosphor in dem einen Ende desselben eingeschlossen ist, und worin er dann allmälig, wenn der Kalk glüht, über diesen geleitet wird.

Das auf diese Weise in einer hinreichend hohen Temperatur bereitete Phosphorcalcium ist zinnoberroth, so hart, dass es am Stahl Funken gibt und wie halb geschmolzen aussieht. In trockner Luft verändert es sich nicht und es kann also in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. In feuchter Luft condensirt es Wasser auf sich und riecht dann nach Phosphorwasserstoffgas. Es lässt sich entzünden und verbrennt mit Zurücklassung von phosphorsaurer Kalkerde. In Schwefelsäure entwickelt es schweflige Säure. Von höchst concentrirter Salpetersäure wird es nicht angegriffen; kommt aber dann ein wenig Wasser hinzu, so oxydirt es sich mit Feuer-Phänomen. In siedendem Wasser entwickelt es ein selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas, welches bei + 50° bis + 60° und darunter selbst entzündlich ist.

Salzsäure löst es unter Entwickelung von nicht selbst entzündlichem Gas auf.

Aluminium und Beryllium leiten nicht die Elektricität.

Riess [1]) hat das Leitungsvermögen von Aluminium und Beryllium für die E. E. untersucht und gefunden, dass sie nach dem völligen Austrocknen Nichtleiter sind; Beryllium bis zu dem Grade, dass eine $\frac{1}{8}$ Linie dicke Schicht nicht die Divergenz an einem Elektroscop verminderte. Von Aluminium war dazu eine Schicht von 2 Linien Dicke erforderlich. Aber so bald sie Feuchtigkeit aus der Luft anziehen konnten, wurden sie wieder leitend. Durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen ist in trocknem Zustande völlig leitend. In Betreff dieser Metalle verdient es jedoch, ehe man ein sicheres Resultat aus diesen Versuchen zieht, bemerkt zu werden, dass die Methode ihrer Bereitung von der Art ist, dass die feinen Theile, von denen sie ausgemacht werden, sich leicht mit dünnen durchsichtigen Häuten von Oxyd bedecken können, welches im feuchten Zustande die E. E. durch sich hindurchlässt, welches aber in trocknem Zustande den Durchgang derselben verhindert. Versuche über ihr Leitungsvermögen dürften also nicht eher zuverlässige Resultate geben können, als wenn man sie in zusammengeschmolzenem Zustande anwendet, was nach Wöhler's Versuchen über das Aluminium wohl möglich werden dürfte.

Selen.

Riess [2]) hat bestätigt, dass Selen ein Nichtleiter für die Elektricität ist. Wird es an irgend einem Nichtleiter befestigt und dann mit Flanell

1) Poggend. Ann. LXIV, 53.
2) Daselbst LXVI, 113.

gerieben, so wird es negativ elektrisch. Dieses findet am stärksten auf einer nach dem Schmelzen erstarrten Oberfläche statt. Ein aus geschmolzenem Selen gezogener Faden ist völlig so nicht leitend, wie ein gleicher Faden von Gummilack.

Electronegative Metalle. Chromsäure.

Bolley [1]) hat folgende Methode mitgetheilt, um aus saurem chromsauren Kali die Chromsäure darzustellen. Man löst zweifach-chromsaures Kali in 3 Theilen siedendem Wasser auf, und setzt bei fortwährender Erhitzung 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, oder genau die Quantität von derselben in kleinen Portionen nach einander hinzu, welche mit dem Kali in dem Salze zweifach-schwefelsaures Kali bildet. Man lässt dann die Flüssigkeit erkalten, wobei sich rothe Krystallkörner absetzen, welche zweifach-schwefelsaures Kali sind, gefärbt durch Chromsäure. Die Masse wird zerrührt und das Liquidum, welches die Chromsäure aufgelöst enthält, abtropfen gelassen. Die körnige Masse wird einige Male mit sehr wenig kaltem Wasser nach einander abgespült, um sie frei von der Mutterlauge zu bekommen. Das Salz ist dann orangegelb. Das Spülwasser wird dann dem abgegossenen Liquidum hinzugefügt, damit ein wenig verdunstet, und nun die Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, welche die Chromsäure aus der Lösung niederschlägt, aber das eingemengte saure schwefelsaure Kali aufgelöst erhält. Man setzt die Schwefelsäure so lange hinzu, bis sich nichts mehr dadurch abscheidet. Die ausgefällte Säure lässt man in einem Glastrichter abtropfen, dessen Rohr mit grobem Glas-

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LVI, 113.

pulver verstopft ist, und legt sie dann auf einen Ziegelstein, welcher die Schwefelsäure einsaugt. Dieses Verfahren hat Böttger [1]) dahin abgeändert, dass er die gesättigte Chromsäure-Lösung in einem feinen Strahle in concentrirte Schwefelsäure fliessen lässt, deren Volum $1\frac{1}{2}$ Mal so gross wie das der Lösung ist. Das Gemisch erhitzt sich dabei so, dass die Chromsäure beim Umrühren darin aufgelöst bleibt, aber dann beim Erkalten, welches man durch Bedeckungen so langsam wie möglich stattfinden lässt, in grossen Nadeln daraus anschiesst, welche sich weit leichter von der Mutterlauge befreien lassen. Ist dieses geschehen, so löst man die Chromsäure in Wasser und überlässt die Lösung der langsamen Verdunstung, wobei sie in grossen Krystallen anschicsst und ganz rein erhalten werden kann.

Diese Reinigungsmethode gründet sich auf die geringe Löslichkeit der Chromsäure in Schwefelsäure, welche mit wenigen Atomen von Wasser verbunden ist.

Schwefelsaure Chromsäure.

Bolley hat gezeigt, dass concentrirte Schwefelsäure die krystallisirte Chromsäure sehr reichlich auflöst und dass sie dadurch im gesättigten Zustande braun wird bis zur Undurchsichtigkeit. Dabei bildet sich eine wahre chemische Verbindung von Schwefelsäure und Chromsäure, welche durch Zusatz von noch 1 At. Wasser auf die Weise zersetzt wird, dass sich $\dot{H}^2\dddot{S}$ bildet und Chromsäure, welche niederfällt. Die chemische Verbindung kann für sich erhalten werden, wenn man $\dot{H}\dddot{S}$ in einer verschlossenen Flasche mit ein

1) Materialien z. Vers. für Chem. u. Phys. Vorles. S. 67.

wenig mehr Chromsäure schüttelt als sie auflösen kann. Dabei nimmt das Ganze zuletzt eine ochergelbe Farbe an und erstarrt zu einem Brei. Lässt man das Liquidum stehen, ehe sich die Verbindung daraus abgeschieden hat, so schiesst diese daraus in grösseren Körnern an, welche eine braune Farbe haben. Es ist schwierig, dieselben von der Schwefelsäure-Lösung zu befreien, so dass man bei ihrer Analyse ein genaues Resultat bekommt. Aber da die Verbindung aus 1 Atom Chromsäure mit 1, 2 oder 3 At. Schwefelsäure bestehen muss, so wird es nicht schwierig zu entscheiden, welche von diesen Verbindungen entsteht. Er fand das Verhältniss mit der ersten von diesen $= \ddot{Cr}\ddot{S} + \dot{H}$ so nahe übereinstimmend, dass kein Zweifel darüber entstehen konnte. Diese ist gerade die Zusammensetzung, welche von Gay-Lussac von einer Verbindung der Schwefelsäure mit Chromsäure angegeben wurde, welche aber nicht nach der von ihm angegebenen Bereitungsmethode erhalten wird. Es ist also kein Zweifel übrig, dass Gay-Lussac diese Verbindung gehabt hat, dass er aber ihre Zersetzbarkeit, selbst durch die geringsten Quantitäten Wasser, nicht bemerkte. Bolley's Versuche zeigen nämlich, dass die Chromsäure aus ihrer concentrirten Lösung in Wasser durch concentrirte Schwefelsäure und aus ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser niedergeschlagen wird, in beiden Fällen unverbunden, wie dieses schon Fritzsche und mehrere andere dargelegt haben.

Bereitung des Chromoxyds.

Barian [1]) hat eine sehr einfache Methode an-

1) Revue Scientif et Industr. XX, 425.

gegeben, um Chromoxyd ohne bedeutende Kosten und ohne Umwege aus zweifach-chromsaurem Kali darzustellen, so dass es in der Glas- und Porcellan-Malerei angewandt werden kann. Sie besteht darin, dass man 4 Theile von dem Salze sehr genau mit 1 Th. Stärke vermischt, das Gemenge in einem Tiegel durchglüht, das kohlensaure Kali auswäscht und das Oxyd noch ein Mal glüht. Man erhält es dabei von sehr reiner Farbe, wenn das Salz frei von schwefelsaurem Kali war. Ein hierdurch verunreinigtes Salz muss zuerst durch Umkrystallisiren davon gereinigt werden. Eine einfache Prüfungsmethode auf Schwefelsäure besteht darin, dass man 1 Theil von dem sauren chromsauren Salze mit 3 Th. Weinsäure in Wasser auflöst, die Lösung kocht, bis sich keine Kohlensäure mehr daraus entwickelt, dann Salzsäure hinzusetzt und sie nun mit Chlorbarium auf ihren Gehalt an Schwefelsäure prüft.

Wird Chromgrün auf einer sehr bleihaltigen Glasur angewandt, so hat es eine grosse Neigung an den Rändern auszufliessen. Dieses wird dadurch vermieden, dass man das Oxyd mit aus Alaun gefällter Thonerde vermischt. Die Vermischung geschieht durch Reiben mit Wasser bis zur völligen Gleichförmigkeit, worauf man sie vor der Anwendung zum Malen wieder trocknet.

Atomgewicht des Urans.

Ueber das Atomgewicht des Urans sind neue Versuche von Rammelsberg [1]) angestellt worden, die aber eben so variirende Resultate gegeben haben, wie seine früheren, nach einer anderen Methode angestellten (Jahresb. 1845, S. 177),

1) Poggend. Ann. LVI, 91.

woraus er den Schluss zieht, dass die aus Ebelmen's und Wertheim's Versuchen abgeleitete Atomzahl wohl als die der Wahrheit am nächsten kommende anzusehen sei.

Reinigung des Uranoxyds.

Wöhler[1]) gibt an, dass sich das Uranoxyd am besten von Zink, Nickel und Kobalt reinigen lässt, wenn man die Lösung in kohlensaurem Ammoniumoxyd, nachdem alles darin Unlösliche davon abgeschieden worden ist, tropfenweise mit Ammoniumsulfhydrat vermischt, so lange sich dadurch ein schwarzer Niederschlag bildet, worin dann die Sulfurete von jenen Metallen enthalten sind, ohne dass sich Uran dabei mit abscheidet.

Elektropositive Metalle. Platin.

Döbereiner[2]) hat gefunden, dass der gewöhnliche Platinschwamm die mit 1 bis 3 Atomen Wasser verbundene Ameisensäure mit einer solchen Heftigkeit zersetzt, dass er schwach glühend wird, wenn man ihn mit dieser Säure befeuchtet. Dagegen wirkt der Platinschwamm nicht auf Wein- oder Holzalkohol; aber setzt man zu diesen ein wenig Kalihydrat, so bringt er damit Essigsäure und Ameisensäure hervor, zuweilen mit einer solchen Kraft, dass er sich dabei bis zum Glühen erhitzt; aber dieses dauert nicht länger fort, als bis das Alkali mit der neugebildeten Säure gesättigt worden ist. Diese Versuche sprechen offenbar dafür, dass die katalytische Kraft elektrischer Natur ist, und dass sie hier durch den gesteigerten elektrischen Zustand entsteht, in welchen das Platin durch das Kali versetzt wird.

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LVI, 127.
2) Poggend. Ann. LXIV, 94.

Neue Basis von Platin.

Claus hat in einer mir privatim gemachten Mittheilung angegeben, dass er eine neue Basis aus einem Atom Platinoxyd und 2 Aequivalenten Ammoniak $= \dot{P}t + 2NH^3$ gefunden zu haben glaube, welche mit Säuren 2 At. Ammmonium-oxydsalz bilde, gepaart mit 1 At. Platinoxyd. Die Versuche darüber waren noch nicht vollendet, jedoch schon mehrere Salze davon analysirt worden. Die Schwierigkeit liegt in der Abscheidung der letzten Spur von Chlor, was nicht vollständig glücken wollte. Man erhält die Basis, wenn man Platinchlorid in kleinen Portionen nach einander in siedendes kaustisches Ammoniak tropft. Beim Fortsetzen des Kochens erhält man einen braunen Niederschlag von sehr verwickelter Zusammensetzung, und eine fast farblose alkalische Flüssigkeit, welche beim Sättigen mit Säuren Niederschläge bildet von schwerlöslichen, farblosen Salzen, welche auf 1 At. Platinoxyd 2 At. Ammoniumoxydsalz enthalten. Kohlensäure scheidet daraus ein basisches Salz ab, welches 1 At. Kohlensäure enthält, welches aber, in einem kohlensäuregashaltigen Wasser aufgelöst, sich mit 2 At. Kohlensäure daraus wieder absetzt. (Dies ist dem Reiset'schen Salze ähnlich). Wird dieses Salz mit Königswasser gekocht, so verwandelt es sich doch nicht in Platinsalmiak, wiewohl die Kohlensäure daraus ausgetrieben wird. Das schwefelsaure Salz enthält 2 At. Schwefelsäure, wodurch es sich von dem Reiset'schen Salze unterscheidet. Diese neue Base treibt Ammoniak aus Chlorammonium. Kali treibt im Sieden kein Ammoniak aus diesen Salzen. (Diese Base unterscheidet sich in der Zusammensetzung von den bereits

bekannten dadurch, dass in diesen der Paarling eine Amidverbindung ist entweder von Platinchlorür oder von Platinoxydul, dass aber hier der Paarling nur Platinoxyd ist).

L. Svanberg[1]) hat den Schmelzpunkt der Osmiumsäure bestimmt. Sie wird bei + 40° flüssig, aber beim Erkalten bleibt sie bis zu +39°,33 flüssig, welches also ihr richtiger Schmelzpunkt ist. Beim Erstarren zieht sie sich sehr zusammen. Osmiumsäure.

Claus[2]) hat gefunden, dass das Ruthenium nicht in den Körnern des eigentlichen Platinerzes enthalten ist, sondern in dem Osmium-Iridium, von dem sie begleitet sind, und worin es 5 bis 6 Procent ausmacht. Der Gehalt ist jedoch nicht gleich in jedem Osmium-Iridium. Das von Tagilsk enthält nur ½ Proc., und das von Barbacoas ungefähr 1½ Procent. Alles von Claus untersuchte Osmium-Iridium, sowohl aus Sibirien als aus Amerika, enthält ausserdem 8 bis 10 Proc. Platin, 1 bis 2 Proc. Rhodium und eine Spur von Eisen, Kupfer und Palladium. Ruthenium.

Die leichteste Methode, um das Ruthenium auszuziehen, ist folgende: nachdem das Osmium-Iridium in einem gusseisernen Mörser zu einem sehr feinen Pulver zerstossen worden ist, wird das anhängende Eisen mit Salzsäure ausgezogen, das Pulver dann genau mit Kochsalz vermischt und in Chlorgas geglüht. Die mit Chlor verbundene Masse wird in Wasser aufgelöst, mit sehr wenig Ammoniak versetzt (mit nur einigen Tro-

1) Öfversigt af K. V. Acad. Förh. III, 36.
2) Privatim mitgetheilt.

pfen, wenn man nur kleine Quantitäten angewandt hat), und die Flüssigkeit erhitzt, wobei sich ein schwarzer, voluminöser und schleimiger Niederschlag bildet, welcher von Osmiumoxyd und Rutheniumoxyd ausgemacht wird, den man gut auswäscht. Man kocht ihn dann mit Königswasser in einer Retorte, bis bei einer neuen Destillation damit keine Osmiumsäure mehr übergeht. Der Rückstand in der Retorte wird bis zur Trockne abdestillirt und dann in einem silbernen Tiegel mit Kali und Salpeter $\frac{1}{2}$ Stunde lang glühend geschmolzen. Die erkaltete Masse wird in Wasser aufgelöst, welches so kalt wie möglich erhalten wird. Die Flüssigkeit wird in eine Flasche abgegossen, darin verschlossen und einige Stunden lang ruhig stehen gelassen, wobei sie sich klärt. Die Flüssigkeit ist nun pomeranzengelb. Was sich daraus absetzt, beträgt gewöhnlich nicht viel, und ist Rutheniumoxyd, welches aber mit Iridiumoxyd verunreinigt sein kann. Die Flüssigkeit wird nicht filtrirt, sondern abgegossen oder mit einem Heber abgezogen. Ausser Salpeter und freien Kali ist ruthensaures Kali darin aufgelöst. Beim Sättigen des Kali's mit Salpetersäure entwickelt sich Sauerstoffgas, während Rutheniumoxyd $\ddot{R}u$, in Gestalt eines sammetschwarzen Pulvers niedergeschlagen wird, welches gewöhnlich reines Oxyd ist, welches aber zuweilen ein wenig Salpetersäure gebunden zurückhält, und von dem selbst bei einem sehr starken Zusatz von Säure ein wenig aufgelöst bleibt und der Flüssigkeit eine gelbe Farbe ertheilt. Ein Zusatz von Ammoniak schlägt beim gelinden Erwärmen das Aufgelöste nieder, so dass die Flüssigkeit farblos wird.

Das Rutheniumoxyd wird durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt. Das Ruthenium ist dem Iridium höchst ähnlich, eben so schwierig zu schmelzen, und fast eben so unlöslich in Königswasser. Sein specif. Gewicht kommt dem des Iridiums sehr nahe. Dagegen hat es ein viel grösseres Vereinigungsstreben zu Sauerstoff. Es reducirt sich nicht für sich, selbst im Weissglühen, und das Metall nimmt Sauerstoff aus der Luft auf, wenn man es darin glüht. Das erste Product ist eine Verbindung von Oxydul und Sesquioxydul $= \dot{R} + \dddot{\bar{R}}$, welches allmälig in $\dddot{\bar{R}}$ übergeht. Wir haben gesehen, wie das Oxyd $= \ddot{R}$ hervorgebracht wird, und dass sich darüber hinaus durch Schmelzen mit Kali und Salpeter Ruthensäure bildet, welche in isolirter Gestalt Sauerstoff verliert und in $\dot{R}$ übergeht. Sie ist in ihrer Verbindung mit Kali nach der von H. Rose bei der Analyse der Eisensäure angewandten Methode analysirt und dadurch nach der Formel $\ddot{R}$ zusammengesetzt gefunden worden.

Das Oxydul konnte ebenfalls nicht analysirt werden, aber die Zusammensetzung desselben lässt sich aus der seiner Verbindungen herleiten. Wird es durch kaustisches Kali auf nassem Wege in Gestalt von Hydrat abgeschieden, so oxydirt es sich auf Kosten der Luft, ungefähr so wie Eisenoxydul, indem es in $\dddot{\bar{R}}u$ übergeht.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in die Lösung von Sesquichlorür, so zersetzt sich dieses auf die Weise, dass ein Gemenge von Schwefel und Chlorür niederfällt. Es glückte nicht, das

Ruthenium auf trocknem Wege direct mit Schwefel zu vereinigen (Vergl. Jahresb. 1846, S. 211).

Von Chlorverbindungen hat Claus das *Chlorür*, Ru€l, hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man Ruthenium in Chlorgas erhitzt. Es ist ein schwarzblauer, krystallinischer Körper, der sich in Wasser und in Säuren nicht auflöst. Ferner auch das *Sesquichlorür*, R€l³, welches im vorigen Jahresberichte angeführt wurde. Doppelsalze davon mit Kalium, Natrium, Ammonium und Barium sind auch untersucht worden. Die mit Natrium und Barium sind zerfliesslich, und das Natrium-Doppelsalz ist in Alkohol auflöslich.

Claus glaubt, dass ein rothes Salz von Iridium, welches ich (K. V. Acad. Handl. 1828, p. 66—68) beschrieben und aus 3K€l + Ir€l³ zusammengesetzt gefunden habe, eigentlich ein Rutheniumsalz sei, aus dem Grunde, weil er dieses Salz aus rutheniumhaltigem Iridium erhielt, aber niemals weder aus reinem Iridium noch aus reinem Ruthenium. Er fand in diesem Salze Ruthenium, aber nicht frei von Osmium und Iridium. Wie es sich hiermit verhalten mag, muss dahin gestellt bleiben. Die Analyse, worin ich den Chlorgehalt des Metalls in diesem Salze bestimmte, entspricht der Formel Ir€l³. Dies lässt sich mit geringer Gewichts-Veränderung in Ru€l³ verwandeln, woraus dann folgt, dass das Salz = 3K€l + Ru€l³ wäre, während dagegen das gewöhnliche Rutheniumdoppelsalz nach Claus = 2K€l + Ru€l³ ist.

Iridium mit Kali und Salpeter.

Claus gibt ferner an, dass wenn man Iridium in einem Silbertiegel mit Kali und Salpeter eine Stunde lang stark glüht, eine schwarzgrüne Masse

erhalten wird, die sich einem Theil nach mit blauer Farbe in kaltem Wasser auflöst, während ein schwarzes krystallinisches Pulver unaufgelöst zurückbleibt, welches sich nicht in Wasser auflöst, aber welches beim Waschen sein krystallinisches Ansehen verliert. Dieses Pulver hat keinen Geschmack und keine alkalische Reaction. Es besteht aus $\dot{K}\ddot{I}r^2 + 2\dot{H}$. Die blaue Lösung scheint $\dot{K}\ddot{I}r$ in einem Ueberschuss an Kali aufgelöst zu enthalten.

Cupellirung des Silbers.

Levol [1]) hat sehr interessante Betrachtungen über die Phänomene beim Cupelliren des Silbers mitgetheilt.

Er hat gezeigt, was auch schon vor ihm nicht unbekannt war, dass die geschmolzene Verbindung von den Oxyden des Blei's und Kupfers, welche von der Kapelle eingesogen wird, das Kupfer hauptsächlich in Gestalt von Oxydul enthält, und dass sie die grüne Farbe erst durch höhere Oxydation an der Oberfläche bekommt. Das Blicken des Silbers, welches eigentlich eine Erhöhung in der Temperatur im Erstarrungsmomente ist, gewöhnlich bei Körpern von starkem Streben zu krystallisiren, z. B. Phosphoreisen (welches bei Löthrohr-Versuchen sehr stark unter dem Flusse blickt), titansaurem Kali, basischem phosphorsaurem Bleioxyd u. s. w., schreibt er hauptsächlich, vielleicht nicht mit richtigem Grunde, der Erhöhung der Temperatur zu, welche stattfindet, wenn sich das Kupferoxydul in dem unter der Silberkugel vorhandenen Fluss auf Kosten von dem Sauerstoff höher oxydirt, welcher

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 55.

aus dem Silber im Erstarrungsmomente frei gemacht wird, und welcher die Bildung eines festen Ringes veranlasst, an der Stelle, wo die Silberkugel weggenommen worden ist. Das Spratzen des Silbers leitet er von dem Sauerstoffgase her, welches, nachdem die Oberfläche erstarrt ist, gewaltsam diese durchbricht und Silber mitführt, was wohl auch nicht bestritten werden kann. Er gibt an, dass Silber auf einer mit weniger kupferhaltigem Bleioxyd getränkten Kapelle stärker spratzt, weil das Kupferoxydul in dem Flusse den Sauerstoffgas-Gehalt in dem geschmolzenen Silber vermindert, und zuletzt fügt er hinzu, dass goldhaltiges Silber, welches weniger als die Hälfte enthält, spratzt, und dass das, was bei dem Spratzen ausgedrückt wird, weniger goldhaltig sei, als das zuerst erstarrte, eine deutliche Folge davon, dass das Gold schwerer schmelzbar ist, als Silber, und dass es daher eher, als dieses erstarrt.

Spiegel-Belegung mit Silber.

Die im vorigen Jahresberichte, S. 188, angeführte Spiegel-Belegung mit Silber, welches auf chemischem Wege reducirt wird, ist von Mehreren mit Erfolg versucht und wegen des schönen Resultats, welches sie gibt und worin sie die gewöhnliche Belegung übertrifft, gerühmt worden.

Meurer[1]) gibt Folgendes an: 5 Gran salpetersaures Silberoxyd werden in wenigem kaustischen Ammoniak aufgelöst und diese Lösung mit einer Lösung von 1 Tropfen Zimmetcassienöl und 2 Tropfen Nelkenöl in 1 bis $1\frac{1}{2}$ Drachmen höchst concentrirtem Alkohol vermischt. Dieses Gemisch

1) Archiv d. Pharm. XLI, 36.

trübt sich in sehr kurzer Zeit und setzt einen Niederschlag ab, von dem man es abfiltrirt und dann sogleich auf eine gehörig gereinigte Glasplatte ausgiesst, die mit einem niedrigen Rahmen versehen ist, um das Abfliessen der Flüssigkeit zu verhindern. Nach wenig Stunden ist das Glas mit einer sehr festsitzenden spiegelnden Metalldecke belegt. Die angeführten Proportionen sind für 16 Quadratzoll hinreichend.

Das hier angeführte Verfahren unterscheidet sich von dem im vorigen Jahresberichte angeführten darin, dass das Nelkenöl eine Weile vor der Anwendung mit der Lösung vermischt, und dass der sich bildende Niederschlag abfiltrirt wird. Es ist möglich, dass die braunen Punkte, welche diese Spiegel bekommen, dadurch vermieden werden.

Tourasse [1]) hat der Academie der Wissenschaften in Paris nach Drayton's Angabe verfertigte Spiegel vorgelegt, nach welcher jedoch das Nelkenöl in dem Augenblicke mit der Lösung vermischt wird, wo diese auf dem Glase ausgegossen wird. Er gibt an, dass die Belegung des Glases nach 2 Stunden fertig ist. Die Spiegelung ist vollkommener in allen Beziehungen, und ist vollkommen frei von der Menge von Rissen, welche in der gewöhnlichen Belegung niemals fehlen. Man überzieht die Silberhaut mit einer Decke von Firniss. Man glaubt, dass diese Belegung sowohl wegen ihrer Vollkommenheit als auch wegen ihrer Unschädlichkeit für die Gesundheit der Arbeiter allmälig die Belegung mit Zinnamalgam verdrängen werde.

---

1) Poggend. Ann. LXVI, 454.

Stenhouse [1]) hat Versuche über die reducirende Kraft verschiedener Körper auf salpetersaures Silberoxyd unter verschiedenen Umständen angestellt, und er hat gefunden, dass das schwerere von den flüchtigen Oelen aus Myrtus Pimenta einen eben so schönen Spiegel gibt, wie das Nelkenöl, während dagegen das leichtere daraus ganz unwirksam ist. Sehr viele Stoffe haben in der Wärme eine ähnliche Wirkung, z. B. Rohrzucker, Traubenzucker, Stärke u. s. w. — Vermuthlich findet man in Zukunft noch weniger kostbare und kalt anwendbare Reductionsmittel, als diese Oele.

Silberoxyd. Hunt [1]) hat eine Menge von Versuchen über das Verhalten des Silberoxyds, des salpetersauren Silberoxyds und des Chlorsilbers im Sonnenlichte angestellt. Diese Versuche sind nicht so angestellt worden, dass scharfe Resultate daraus gezogen werden könnten, aber sie scheinen anzudeuten, dass das Oxyd durch einen gewissen Grad des Sonnenscheins zu Oxydul und durch einen anhaltenden und stärkeren Einfluss desselben zu Metall reducirt wird, welches dann nicht mehr von Ammoniak angegriffen wird. Das Product von dem Einflusse des Lichts auf Oxyd ist olivenfarbig und leitet die Elektricität. Es hat die Eigenschaft sich im Schatten zu Oxydul zu reduciren, dadurch ein Nichtleiter zu werden und sich in Ammoniak aufzulösen. Das Schwärzen des Chlorsilbers besteht in der Bildung von Chlorür, aber dies geschieht auch in Chlorgas für sich im Sonnenschein. Wie wahrscheinlich die Schlüsse auch sein mögen, welche Hunt aus seinen Ver-

---

1) Phil. Mag. XXVI, 293.

ichen zieht, so können sie doch nicht als hin-
eichend bewiesen betrachtet werden, und es ver-
ient dieser Gegenstand, mit entscheidenden Ver-
chen ins Klare gebracht zu werden, was sicher
hr leicht ist.

Silbersuperoxyd.

Ich habe schon im Vorhergehenden, S. 63, geführt, dass Ozon oder Oα die Eigenschaft sitzt, fein zertheiltes Silber zu Silbersuperoxyd oxydiren und ich weise hier darauf zurück. ch dieses Superoxyd verdient ein genaueres dium.

Quecksilber. Specif. Gewicht desselben.

Durch Wägung des Wassers und des Queck- bers in einem kleinen Ballon mit Hals von Millimeter Durchmesser, indem beide darin bis demselben Zeichen im Halse eingefüllt wur- n, hat Regnault[1]) das specif. Gewicht des ecksilbers bei 0° bestimmt, verglichen mit dem Wassers bei + 4°. Er bekam bei 3 Ver- chen: 13,59578, 13,59599, 13,59602.

Verdunstung des Quecksilbers in der Luft.

John Davy[2]) führt folgenden Beweis für das dunsten des Quecksilbers in der Luft an. In em Schrank stand auf einem Repositorium eine ine Quecksilberwanne, welche ungefähr 20 Pfd. ecksilber enthielt. Auf ein Bort darüber wurde e Flasche mit Jod gestellt, deren Glasstöpsel ht völlig luftdicht schloss, und welche unge- r 2 Fuss höher stand, als die Oberfläche des ecksilbers. In dem Schranke stieg die Tem- atur nicht einmal auf + 13°, aber sie war mei- ns niedriger. Als diese Flasche nach 2 Mona- herausgenommen wurde, war ihre Mündung

1) Phil. Mag. XXVII, 226.
2) Edinb. new. phil. Journ. XIX, 49.

am oberen Rande rings um den Stöpsel herum mit kleinen zinnoberrothen Krystallen von Quecksilberjodid besetzt. Dadurch veranlasst macht Davy auf die Nothwendigkeit aufmerksam, dass man in Laboratorien, worin Quecksilber mit weiter unbedeckter Oberfläche steht, frischen Luftwechsel unterhalte, um sich nicht gefährliche Folgen davon für die Gesundheit zuzuziehen. Dies erinnert an das, was vor ungefähr 40 Jahren in Zeitungen von einem spanischen Schiffe berichtet wurde, welches ausser anderen Waaren Quecksilber in ledernen Säcken geladen hatte, von denen einer zerrissen war, so dass das Quecksilber daraus in das Schiff ausgeflossen war, und die ganze Schiffsmannschaft bei der Ankunft an dem Orte, wohin das Schiff bestimmt war, an vollem Speichelfluss litt.

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Millon [1]) hat das Verhalten des Quecksilberoxyds zu Ammoniak untersucht. Das auf nassem Wege bereitete Oxyd vereinigt sich leicht mit kaustischem Ammoniak, wenn man es damit übergiesst, zu einem tief gelben Körper. Das auf trocknem Wege bereitete vereinigt sich schwieriger damit, so dass eine 2 bis 3tägige Einwirkung zwischen Oxyd und Ammoniak erforderlich ist. Die Angabe, nach welcher diese Verbindung weiss sei, ist ungegründet, und dies ist nur der Fall, wenn das Ammoniak Kohlensäure enthält, die sich dann mit dem neugebildeten Quecksilberoxyd-Ammoniak vereinigt.

Das dunkelgelbe Quecksilber-Ammoniak besteht aus $NH^3 + 4\dot{H}g + 2\dot{H}$. Im luftleeren Raume

1) Chem. Gaz. Nr. 74. S. 469.

er Schwefelsäure gehen die beiden Atome Was- daraus weg, so dass die Verbindung wasser- und braun gefärbt zurückbleibt. Zwischen 100° und 130° geht noch 1 At. Wasser dar- weg, so dass eine Verbindung zurückbleibt, che 3 At. Quecksilberoxyd enthält, verbun- mit 1 At. Quecksilberamid = $\text{NH}^2\text{Hg} + 3\dot{\text{H}}\text{g}$. llon betrachtet die Verbindung von Anfang so zusammengesetzt und verbunden mit 3 At. ser.

Wird diese Verbindung mit Schwefelsäure oder säure behandelt, in welchem Concentrations- man diese auch anwenden mag, so verei- sie sich damit, indem auf 4 At. Quecksilber- 1 At. von der Säure aufgenommen und ein Salz = $\dot{\text{H}}\text{g}\dddot{\text{S}} + \text{NH}^3\dot{\text{H}}\text{g}^3$ gebildet wird. Das mit ser verbundene Quecksilberoxyd-Ammoniak rbirt Kohlensäure aus der Luft und verwan- sich damit in $\dot{\text{H}}\text{g}\ddot{\text{C}} + \text{NH}^3\dot{\text{H}}\text{g}^3$. Dies weist dass die basischen Salze, welche aus Queck- rsalzen durch Vermischen mit kaustischem oniak erhalten werden, gerade dieselben sind, che aus Quecksilberoxyd-Ammoniak direct mit Säure gebildet werden.

Millon scheint sie als eine besondere Basis betrachten, deren Vereinigungskraft mit der Kalk- und von Baryterde verglichen werden e. Die Angaben sind vorläufig nur aus einer en Anzeige entnommen und ich werde also Zukunft darauf wieder zurückkommen, wenn Arbeit vollständiger ausgeführt sein wird.

Kupfer. Säure desselben.

W. Crum [1]) hat die Zusammensetzung der

1) Ann. der Chem. und Pharm. LV, 213.

Kupfersäure zu bestimmen gesucht. Er bereitete kupfersauren Kalk auf die Weise, dass er ein bestimmtes Gewicht Kupferoxyd in salpetersaures Kupferoxyd verwandelte und die Auflösung desselben in kleinen Portionen nach einander zu einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde setzte, welche mit Kalkhydrat übersättigt, filtrirt und unter 0° abgekühlt worden war. Dabei fiel eine blaugrüne Verbindung nieder, welche, wenn sich dann die Temperatur allmählig erhöhte, ihre Farbe veränderte und eine schwärzliche Purpurfarbe annahm. Diese wurde von der Lösung abgeschieden und mit abgekühltem Kalkwasser ausgewaschen. Diese Verbindung verträgt nicht das Trocknen, indem sie dabei Sauerstoff verliert, selbst im luftleeren Raume, und sie löst sich in Säuren mit Entwickelung von Sauerstoffgas auf. Beim Kochen mit Wasser gibt sie ebenfalls ihren Gehalt an überschüssigem Sauerstoff ab. Da der Kupfergehalt darin vorher bekannt war, so wurde die Analyse leicht, und sie geschah auf die Weise, dass er die Verbindung in einer etwas verdünnten Schwefelsäure zersetzte, in einer Eprouvette über Quecksilber, und dass er das Volum des Sauerstoffgases bestimmte. Die Mittelzahl von 6 Versuchen gab für 20 Gran Kupferoxyd 1,828 Gran Sauerstoff, was der Formel $2Cu + 3O = \dddot{\overline{Cu}}$ entspricht, welche voraussetzt, dass der Versuch 1,98 Gran Sauerstoff hätte geben müssen.

Spiegel-Metall von Kupfer mit Antimon und Blei.

Elsner[1]) hat Gelegenheit gehabt, einen vortrefflichen, von Chinesen verfertigten Metallspiegel zu analysiren, der kein Arsenik enthielt

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 343.

und nicht den Uebelstand darbietet, dass er anläuft, wie dies mit arsenikhaltigen Spiegeln häufig geschieht. Er bestand aus

Kupfer	80,836
Blei	9,071
Antimon	8,430
	08,337.

Vermuthlich besteht die Vorschrift zur Bereitung dieser Legierung in 8 Theilen Kupfer, 1 Th. Blei und 1 Th. Antimon.

Leblanc[1]) hat gezeigt, dass Bleioxyd im geschmolzenen Zustande dieselbe Eigenschaft hat wie schmelzendes Silber, nämlich Sauerstoff aufzulösen und diesen beim Erstarren wieder abzugeben, ohne sich dadurch höher zu oxydiren. Er konnte bis zu 50 Centim. Gas von 1 Kilogramm geschmolzenem Bleioxyd aufsammeln, und dieses Gas enthielt 82 bis 90 Procent Sauerstoffgas. Ob das übrig bleibende Stickgas die Folge von hinzugekommener atmosphärischer Luft ist, lässt sich bei so beschaffenen Versuchen nicht mit Bestimmtheit entscheiden, aber es ist doch wahrscheinlicher, dass auch dieses von dem Bleioxyd absorbirt worden war, aber in einem bedeutend geringeren Grade, als das Sauerstoffgas in dem Liquidum auflöslich ist. Bleioxyd.

Wird Bleioxyd im Grossen bereitet zur Gewinnung von rother Glätte (Massicot), die im Handel abgesetzt werden kann, was nicht in demselben Grade der Fall ist mit gelber Glätte, so lässt man das geschmolzene Oxyd in konische Gefässe von Gusseisen, welche 36 Liter fassen können,

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 181.

ausfliessen und darin langsam erstarren. Die Oberfläche nimmt dann rasch feste Form an und wird gelb; aber zuletzt kommt ein Zeitpunkt, wo sie durchbrochen wird und die ganze Masse zu erstarrten rothen Schuppen aufschwillt. Dabei geht das absorbirte Gas weg und zuweilen geschieht es, dass noch geschmolzene Theile von der Masse herausgeworfen werden. Die schuppige rothe Glätte wird zum Verkauf abgesondert, und die gelbe zu metallischem Blei reducirt.

Aus Versuchen auf nassem Wege ist es bekannt, dass das rothe Oxyd seine Farbe nicht von eingemengter Mennige oder von einer höheren Oxydation hat, sondern dass es eine eigne isomerische Modification ausmacht. Dies haben auch Leblanc's Versuche dargelegt, und darin besteht der einzige Unterschied zwischen rother und gelber Glätte. Die rothe Glätte verliert nichts an Gewicht beim Glühen, und sie scheidet beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure ist, keine Spur von braunem Bleisuperoxyd ab.

Bekanntlich ist Bleioxyd in einem gewissen geringen Grade in Wasser auflöslich, wenn dieses vollkommen frei von anderen aufgelösten Stoffen ist, wie schon Yorke und nachher v. Bonsdorff längst gezeigt haben. Phillips [1]) hat darzulegen gesucht, dass dieses keine Auflösung sei, sondern nur eine Aufschlämmung in feinen unsichtbaren Theilen, die durch Filtriren abgeschieden werden können. Dies ist von Yorke [2])

1) Chemic. Gaz. No. 53. p. 7.
2) Phil. Mag. XXVIII, 17.

näher geprüft worden, welcher zwar Phillips' Erfahrung bestätigt, dass die Lösung durch Filtriren ihren Gehalt an Blei verliert, zugleich aber auch zeigt, dass dies nicht die Folge von einer Abfiltrirung ist, sondern eine Folge derselben Vereinigungskraft, durch welche Leinen- und Baumwollenfaden zum Färben gebeitzt werden, so dass, wenn das Filtriren durch dasselbe Papier fortgesetzt wird, dieses aufhört Bleioxyd zu binden und die Flüssigkeit bleihaltig durchgeht. Ausserdem übt Filtrirpapier dieselbe Wirkung auch auf eine Lösung von Bleioxyd in Kalkwasser aus.

Rothes Zinnoxydul.

Roth [1]) gibt folgende Bereitungsmethode von Zinnoxydul in seiner rothen Modification an: Man bereitet das weisse Oxydulhydrat, wäscht es gut aus, verschliesst das Rohr des Trichters, und füllt das Filtrum darin bis an den Rand voll mit einer Lösung von Zinnoxydul in Essigsäure, welche einen geringen Ueberschuss an freier Säure und ungefähr 1,06 specif. Gewicht hat, und lässt den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt in einer Temperatur von + 56° stehen. Das Zinnoxydul geht dabei in die rothe Modification über, schwere Krystallkörner bildend, die sich nachher leicht durch Schlämmen mit Wasser von dem leichteren, noch unveränderten Oxydulhydrat befreien lassen. Diese Körner sind hart und geben ein grünbraunes Pulver. Sie entzünden sich beim Erhitzen und verbrennen zu Oxyd. Im Sonnenlicht schwärzen sie sich sehr rasch; zu chemischen Reagentien verhalten sie sich wie reines Zinnoxydul.

---

1) Jahrb. für pract. Pharm. X, 381.

Zinkoxysulfuret.

Rammelsberg [1]) hat das von Arfvedson hervorgebrachte Zinkoxysulfuret untersucht, welches gebildet wird, wenn man wasserfreies schwefelsaures Zinkoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas glüht, und er hat es aus $\dot{Zn} + \acute{Zn}$ zusammengesetzt gefunden, also zu 1 At. von jedem der Bestandtheile. Dagegen hat er keine Verbindung von Schwefelzink mit Zinkoxyd unter den Hohofen-Producten gefunden, welche er zu untersuchen Gelegenheit hatte, und er vermuthet aus diesem Grunde, dass Kersten's Analyse von einer solchen, in Freiberg erhaltenen Verbindung (Jahresb. 1831, S. 119) fehlerhaft gewesen sei, besonders da dieser angibt, dass die Analyse mit Wasserstoffgas geschehen, und es bekannt sei, dass Wasserstoffgas nicht auf Schwefelzink reducirend einwirke. Hierauf hat Kersten [2]) geantwortet, er habe durchaus nicht angegeben, das Schwefelzink durch Wasserstoffgas reducirt zu haben, sondern dass der Schwefelgehalt darin durch Oxydation der Verbindung, durch Schmelzen derselben mit kohlensaurem Natron und Salpeter, bestimmt worden sei, und der Gehalt an Sauerstoff nach dem Wasser, welches durch Glühen der Masse in Wasserstoffgas gebildet worden war. Ausserdem fügt er hinzu, sei dieselbe Verbindung $= \dot{Zn} + 4\acute{Zn}$ einige Jahre später natürlich von Fournet entdeckt worden, welcher sie analysirt und Voltzine genannt hat (Jahresb. 1835, S. 174).

---

1) Poggend. Ann. LXIV, 185.
2) Daselbst LXIV, 494.

Krystallisirte Zink-Legierung.

Warren de la Rue [1]) hat die krystallisirte Verbindung analysirt, welche nach dem Auflösen der Zinkplatten in dem hydroelektrischen Apparate übrig bleibt. Er fand sie, nach der Krystallisation aus dem geschmolzenen Zustande, aus mikroscopischen, geraden rhombischen Prismen bestehend, welche in 100 Theilen bestanden aus 90,0 Zink, 6,0 Blei, 1,44 Kupfer und 2,56 Eisen, was fast genau den folgenden Atomgewichten entspricht: 240 Zn, 5Pb, 4Cu und 8 Fe. — Dieses Gemenge von krystallisirten Verbindungen scheint also in dieselbe Klasse von übersättigten Metalllegierungen zu gehören, wie die krystallisirten Amalgame von Kalium, Natrium u. s. w.

Eisen, reducirt durch Wasserstoffgas.

In Frankreich [2]) hat man ziemlich allgemein angefangen, zum inneren Gebrauch in der Heilkunde das Eisen in der feinen mechanischen Vertheilung anzuwenden, worin es durch Reduction mit Wasserstoffgas aus vorher feingeriebenem Eisenoxyd erhalten wird. Dabei ist es erforderlich, dass diese Reduction nicht bei einer so niedrigen Temperatur geschieht, dass sich das reducirte Eisen in der Luft entzündet, aber auch nicht in einer so hohen, dass es zu gröberen Theilen zusammensintert. Soubeiran [3]) hat diese Operation für die Ausführung im Grossen beschrieben, z. B. zu 400 Grammen (ungefähr 30 Loth) auf ein Mal. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

1) Phil. Mag. XXVII, 270.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 191.
3) Das. p. 197.

Analysen von Gusseisen und Stabeisen.

L. Svanberg [1]) hat einige Sorten von Gusseisen und Stabeisen aus Nordamerika analysirt, wovon ich hier die Resultate mittheilen will.

Gusseisen, bereitet aus

	Juniata-Erz	Erz von Long-Mine, Orange-County, New-York.	Erz von Salisbury Connecticut.	Erz vom Eisenberge in Missoury.	Columbia Anthracit-Hohofen in Donville.
Kohle	2,8913	2,3909	3,0529	5,3617	6,4797
Kiesel	0,8293	1.9042	1,3442	1,0948	1,9607
Phosphor	0,1592	0,0272	0,1224	0,1806	1,4591
Schwefel	0,0052	0,0044	0,0028	0,0170	0,0023
Kupfer	Spur	—	0,0101	0,0235	—
Eisen	96,1150	95,6733	95,4676	93,3224	90,0985.

Ein Gusseisen vom Hohofen der Lehigh Iron Company bestand aus

Kohle	4,4064
Kiesel	1,0350
Schwefel	0,0600
Calcium	0,0163
Aluminium	0,0406
Kupfer	0,0154
Phosphor	0,0017
Eisen	94,3948

Stabeisen aus

	Gusseisen von Juniata-Erz	Gusseisen aus Longmine-Erz	Gusseisen von Salisbury	Missouri-Eisen.	Americanisches Nageleisen
Kieselsäure	0,3765	0,5323	0,0876	0,2870	0,3006
Phosphor	0,0942	0,0233	0,0235	0,0295	0,0773
Schwefel	0,0042	0,0010	0,0055	0,0024	0,0020
Kupfer	0,0168	—	—	—	0,5544
Eisen (Kohle und Verlust)	99,5083	99,4434	99,8833	99,6811	96,0654

1) Anteckningar om Norra Americas Fristaters Jerntillverkning. m. m. af E. G. Danielson. Stockholm. Norstedt et Söner 1845. p. 92.

In dem Longmine-Gusseisen wurde eine Spur von Kobalt und Nickel gefunden.

Gussstahl aus dem Eisen von Juniata-Erz enthielt 0,0755 Kohle, 0,0011 Phosphor und 99,2334 Eisen.

In dem zum Schmelzen angewandten besten Anthracit wurden 0,1435 von 1 Proc. Schwefel gefunden.

Yorke[1]) hat gefunden, dass das Eisenoxydhydrat, welches durch kohlensaures Natron aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd niedergeschlagen wird, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser $= 2\overline{Fe} + 3\dot{H}$ ist und 3,77 spec. Gewicht hat. Bei + 200° verliert es 1 At. Wasser und verwandelt sich dadurch in $\overline{Fe}\dot{H}$, und in noch höherer Temperatur wird das letzte Atom daraus bruchweise ausgetrieben, so dass bei + 260° noch ein Theil zurück ist; aber in einer Temperatur, welche noch nicht bis zum sichtbaren Glühen geht, wird das Oxyd wasserfrei. Eisenoxydhydrat.

Kraemer[2]) hat angegeben, dass natürliches kohlensaures Eisenoxydul, wenn man es in einem Strom von Kohlensäuregas glüht, gewöhnliches Eisenoxyd-Oxydul hervorbringt und dabei ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Kohlenoxydgas giebt. Hiergegen hat Döbereiner[3]) erinnert, wie er schon viel früher gezeigt habe, dass in diesem Falle ein anderes Oxyd-Oxydul entstehe, nämlich $\dot{F}e^{3}\ddot{F}e$, und dass das Gas von 1 At. Kohlensäure und 1 At. Kohlenoxyd aus-

---

1) Phil. Mag. XXVII, 269.
2) Archiv der Pharm. XLI, 29.
3) Das. XLIII, 5.

gemacht werde, welches Verhalten auch von Fuchs bestätigt worden sei. Kraemer fand dass von dem von ihm erhaltenen Gase 2 Theile von Kalkmilch absorbirt wurden und der dritte Theil sich entzünden liess und mit blauer Flamme verbrannte. Die Existenz der Verbindung = $\dot{F}e^3\ddot{F}e$ und die leichte Bereitung derselben ist immer hinreichend interessant, um durch neue Versuche zu entscheiden, wer von beiden die richtigste Beobachtung gemacht hat, oder ob beides durch ungleich starke Hitze bedingt, stattfinden kann.

Doppelsulfuret von Eisen und Kupfer. Anthon [1]) gibt an, dass wenn man 1 Atomgewicht fein zertheiltes Kupfer mit 1 Atomgewicht Schwefelkiespulver zusammen mengt und das Gemenge 15 bis 20 Minuten lang in einem Glasrohr oder in einer Retorte bis zum starken Glühen erhitzt, ein messinggelber zusammengesinterter Klumpen erhalten wird, welcher an stärker zusammengeschmolzenen Theilen wie Buntkupfererz violett angelaufen ist, und als ein künstlich hervorgebrachtes Kupfererz angesehen werden kann.

Nickelmetall. Auf dem nickelhaltigen Magnetkies von Klefva, dessen Analyse ich im Jahresb. 1842, S. 184, anführte, hat der Eigenthümer [2]) der Grube eine Nickelfabrikation gegründet, welche in dem grossen Massstabe geglückt ist, dass ein kupferhaltiges Nickelmetall von bestimmt angegebenem Kupfergehalt zu mehreren Schiffspfunden aus Schweden ausgeführt werden konnte [3]). Dieses Nickel

1) Buchn. Rep. XXXVIII, 100.
2) Herr Bergrath J. L. Aschan.
3) Öfversigt af K. V. Acad. Förh. II, 211.

hat zur Bereitung von Neusilber (Argentan) den grossen Vorzug, dass es vollkommen frei von Arsenik ist, welches sich nicht in dem Erze findet und von dem das aus arsenikhaltigen Erzen gewonnene Nickel sich so schwierig vollkommen befreien lässt, aber dessen Vorhandensein das Neusilber spröde und viel schwieriger zu bearbeiten macht. Man prüft daher das Neusilber auf die Weise, dass man es in eine Stange ausgiesst und diese in einen Winkel biegt. Je arsenikhaltiger das Nickel ist, eine desto geringere Biegung verträgt die Stange, ehe sie Risse bekommt.

Argentan oder Neusilber.

Das Neusilber fängt an, wegen seines silberähnlichen Aussehens und wegen seines Vermögens in der Luft unangegriffen zu bleiben, das Messing allgemeiner zu verdrängen. Es ist eine Legierung von Kupfer, Zink und Nickel. Man wendet 8 Theile Kupfer auf $2\frac{1}{2}$ Th. Zink an, von dem jedoch bei dem Zusammenschmelzen die Hälfte wegraucht. Mit einem Zusatz von 2 Th. Nickel erhält man ein weisses, jedoch etwas gelbliches Metall, welches die schlechtere Sorte Neusilber ausmacht. Mit 3 Th. Nickel bekommt das Metall das Ansehen von 12löthigem Silber, und ist dann das allgemein angewandte. Mit 4 Th. Nickel erhält es das Ansehen von weissgekochtem, bergfeinen Silber. Mit 6 Th. Nickel lässt es sich im Ansehen nicht von feinem Silber unterscheiden, indem es selbst beim Poliren den bläulichen Glanz desselben annimmt. Aber dieser grössere Zusatz wird selten gemacht, theils wegen der Kostbarkeit und theils weil die Legierung dadurch gar zu strengflüssig wird; und

wenn das Nickel nicht frei von Arsenik ist, so wird es hierdurch zu spröde, um bearbeitet werden zu können. Ueber die Argentan-Fabrikation in Scheffield, wo sie sehr im Grossen betrieben wird, hat Jahkel[1]) sehr gute Mittheilungen gemacht, auf die ich hier verweise.

Salze. Ideen über die Zusammensetzung der Salze.

Ueber die Zusammensetzung der Salze hat Millon[2]) in Folge einiger Untersuchungen, welche er über deren Wassergehalt anstellte, und die ich bei den Talkerdesalzen anführen werde, seine Ansichten mitgetheilt. Er stellt sich vor, dass sich mehrere Atome von Salzbasen zu einem einzigen Basenatom vereinigen und auf diese Weise neutrale Salze bilden können. Ferner, dass sich eine Basis mit einem oder mehreren Atomen Wasser zu einem einzigen Atom Basis vereinigen könne, welches dann eigenthümliche Salze bilde, und dass Säuren mit Wasser eigenthümliche Säuren hervorbringen können, welche sich mit Wasserbasen zu eignen Salzen vereinigen. In dieser Vorstellung sind basische Salze neutrale; Salze mit chemisch-gebundenem Wasser sind Salze von eignen Basen oder selbst von eignen Säuren, und zwar andere, als wie sie in dem wasserfreien Salze enthalten sind. Es ist schwer einzusehen welchen Begriff man sich von der Philosophie der Wissenschaft macht, wenn man ein solches Gedankenspiel als eine höhere theoretische Entwickelung betrachtet. Wenn wir sagen, dass sich im Turpethum minerale 1 Atom schwefelsaures Quecksilberoxyd mit 2 At. Quecksilberoxyd, oder

1) Revue sc. et industr. XXI, 159.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 129.

dass sich darin 1 Atom Schwefelsäure mit 3 At. Quecksilberoxyd verbunden habe, so drückt dies einerlei Factum aus, und es kann dies auf dem Wege der Erfahrung bewiesen werden. Aber wenn man dann dieser Ansicht hinzufügt, dass sich diese 3 At. zu einem einzigen verbunden haben, so enthält diese Zugabe zugleich eine eine Erdichtung, welche eine Contradictio in adjecto ausmacht; denn wenn die Vereinigung der Atome nicht in einer Durchdringung besteht, sondern in einer Juxtaposition, so bleiben diese drei Quecksilberatome immer 3 Atome und nicht ein einziges Atom, und der Betrachter hat seinen Gegenstand in einem Nebel gesehen, der ihn verhinderte, klar genug zu sehen. Wasserhaltiger Gyps besteht nach Millon aus $\dot{H}\dddot{S}$, verbunden mit $\dot{C}a\dot{H}$, und wird nicht eher schwefelsaure Kalkerde, als bis er wasserfrei geworden ist, u. s. w.

Weit klarere Ansichten von der Zusammensetzung der Salze sind von Guibourt[1]) aufgestellt worden, veranlasst durch Peligot's Beobachtungen über die Zusammensetzung des Uranoxyds aus 1 At. Sauerstoff und einem aus 2 At. Uran und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzten Radicale, welches derselbe Uranyl nennt, eine Zusammensetzungs-Ansicht, welche Guibourt verwirft. Um die Thatsache, dass sich das Uranoxyd nicht ohne besondere Umstände mit mehr als mit 1 At. Säure vereinigen lässt und Salze bildet, welche mit anderen neutralen Metallsalzen alle Aehnlichkeit haben, mit einem allgemeineren Begriff von der Neutralität der Salze auszugleichen,

1) Revue Scientif. et Industr. XX, 42.

hält er es für richtiger als Bestimmung anzunehmen, dass ein Salz neutral sei, wenn sich 1 At. Basis mit 1 At. Säure verbunden hat, dass also alle Basen, deren Zusammensetzung mit $\dddot{\bar{R}}$ ausgedrückt werden kann, in ihren neutralen Salzen 1 At. Säure aufnehmen, und dass, wenn sie mehrere aufnehmen, das Salz ein saures genannt werden muss. $\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}$ wäre demnach neutrale und $\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3$ dreifach-schwefelsaure Thonerde, und auf diese Weise würde $\dddot{\bar{U}}\,\dddot{S}$ neutrales schwefelsaures Uranoxyd sein. Diese Ansicht ist sehr einfach, aber die specielle Ausnahme ist durch sie nicht gehoben. Die neutralen Chlorverbindungen von Aluminium, von Eisen u.s.w., nämlich $\bar{Al}\,\bar{Cl}^3$ und $\bar{Fe}\,\bar{Cl}^3$ entsprechen genau den Sauerstoffsalzen derselben $= \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3$ und $\dddot{\bar{Fe}}\,\dddot{S}^3$, welche in der Zusammensetzung derselben proportional sind, und welche nach den gewöhnlicheren Ansichten als die neutralen schwefelsauren Salze von diesen Basen betrachtet werden. Dagegen hat noch kein $\dddot{\bar{U}}\,\dddot{S}^3$ isolirt hervorgebracht werden können, sondern es wird immer nur mit $2\dddot{\bar{U}}$ verbunden erhalten, gleichwie alle anderen Salze von Sauerstoffsäuren, nach dem, was wir zufolge gewöhnlicherer Ansichten für 1 At. neutrales Salz halten, 2 At. Uranoxyd enthalten. Dies ist ein specielles Verhalten vom Uran, welches wir nicht übersehen dürfen und welches durch eine Veränderung in den allgemeinen theoretischen Begriffen nicht erklärt wird. Es war dieses, dem Uran eigenthümliche Verhalten, welches Peligot mit seiner Ansicht erklären wollte, wiewohl diese Erklärung, wie ich in den vorhergehenden Jahresberichten darzulegen

gesucht habe, nicht annehmbar ist. Kommen wir einmal so weit, dass der grössere Theil der Naturforscher einsieht, dass es vieles gibt, was wir entweder nicht sogleich oder vielleicht niemals erklären können, und dass man nicht alles zu erklären versucht, was sich nicht für den Fall erklären lässt, so wird die Wissenschaft nicht so bunt von widerstreitenden Ansichten und Meinungen; denn über das, was man erklären kann, wird man bald einig.

Schwefligsaure Salze.

Zu den im vorigen Jahresberichte, S. 216 mitgetheilten Untersuchungen von Muspratt über die schwefligsauren Salze sind folgende Bemerkungen und Zusätze von Rammelsberg [1]) gemacht worden. Die *schwefligsaure Talkerde* enthält nicht 3 At. Wasser, sondern 6 At., und sie gibt bei der trocknen Destillation schweflige Säure und Schwefel, während $\dot{Mg}\ddot{S}+\dot{Mg}$ zurückbleibt.

Der Wassergehalt des *Zinkoxydsalzes* ist nicht = 2 At., sondern 5 auf 2 At. Salz $= 2\dot{Zn}\ddot{S}+5\dot{H}$. Der Rückstand vom Glühen ist nicht $\dot{Zn}$, sondern ein Gemenge von diesem mit $\dot{Zn}\ddot{S}$. Wird das Salz in Ammoniak aufgelöst, so erhält man daraus Krystalle, welche aus $2\dot{Zn}\ddot{S}+NH^3$ zusammengesetzt sind.

Das *Cadmiumsalz* schiesst wasserfrei an. Es bildet ebenfalls eine krystallisirende Verbindung $= 2\dot{Cd}\ddot{S}+NH^3$.

Das *Mangansalz* enthält nicht 5 At. Wasser, sondern 5 At. auf 2 At. Salz.

Das *Nickeloxydsalz* gibt mit Ammoniak eine

---

1) Privatim mitgetheilt.

krystallisirende, hellblaue Verbindung, welche $= 2\dot{Ni}\ddot{S} + 3NH^3 + 6\dot{H}$ ist.

Das *Kobaltsalz* enthält nicht 5, sondern 3 At. Wasser.

Das *Kupferoxydulsalz*, bereitet nach Muspratt's Angaben, ist nicht $\dot{Cu}\ddot{S} + \dot{H}$, sondern nach Rammelsberg's Analyse $= \dot{Cu}\ddot{S} + \dot{Cu}\ddot{S} + 2\dot{H}$. Seine Auflösung gibt die Reactionen von beiden Oxyden. Im Sieden löst es viel metallisches Kupfer auf, und wenn man das Oxyd aus der Lösung mit Kali niederschlägt und es dann durch Wasserstoffgas reducirt, so entspricht die Quantität des gebildeten Wassers $= \dot{Cu} + \dot{Cu}$. Bei der trocknen Destillation gibt dieses Salz schweflige Säure und lässt dabei schwefelsaures Oxyd zurück, gemengt mit Oxyd und Oxydul, aber kein Schwefelkupfer.

Schwefligsaures Quecksilberoxydul wird erhalten, wenn man ein Gemenge von gelbem Quecksilberoxyd und Wasser mit schwefliger Säure versetzt, bis die gelbe Farbe des Oxyds verschwunden ist.

Arseniksaure Salze.

Setterberg [1]) hat einige Untersuchungen über die arseniksauren Salze mitgetheilt.

Arseniksaures Natron hat dieselbe Eigenschaft wie das phosphorsaure, dass es nämlich bei $+ 200^0$ ein Atom Wasser zurückhält, welches erst im Glühen daraus weggeht. Das gewöhnliche krystallisirte Salz, welches 25 At. Wasser enthält, fatiscirt, bis zuletzt nur noch 1 At. Warser darin zurückgeblieben ist, aber es verliert die letzten

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 25.

Atome durch Fatisciren sehr schwierig. Das Salz dagegen, welches über + 18° anschiesst, und welches 16 At. Wasser enthält, fatiscirt durchaus nicht bei + 20°. Lässt man arseniksaures Natron bei 0° anschiessen, so erhält man ein in Strahlen angeschossenes Salz, welches 27 At. Wasser enthält.

Arseniksaures Natron und schwefelsaures Natron bilden ein Doppelsalz, welches erhalten wird, sowohl wenn man beide Salze im äquivalenten Verhältnisse auflöst und krystallisirt, als auch wenn wasserfreies arseniksaures Natron in einem Strom von trocknem schwefligsauren Gas erhitzt wird, wobei sich die Hälfte der Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt und sublimirt. Der Rückstand in Wasser aufgelöst und verdunstet, gibt zuerst das Doppelsalz und darauf schwefelsaures Natron. Das Doppelsalz ist $= \dot{N}a\dddot{S} + \dot{N}a^2\ddot{\bar{A}}s$. Es fatiscirt nicht in der Luft und ist viel leichter schmelzbar, als jedes von diesen beiden Salzen für sich.

Arseniksaure Baryterde, gefällt aus einer Lösung von Chlorbarium mit arseniksaurem Natron, aber mit Beachtung, dass das Chlorbarium in der Flüssigkeit überschüssig bleibt, mag im Uebrigen die Fällung kalt oder warm geschehen, ist $\dot{B}a^2\ddot{\bar{A}}s +$ $\dot{H}$, und enthält 9 Proc. Wasser.

Löst man arseniksaure Baryterde in Arseniksäure auf, so schiesst nach dem Verdunsten der Lösung ein saures Salz an, welches 8,76 Proc. Wasser enthält und $\dot{B}a\ddot{\bar{A}}s + 2\dot{H}$ ist.

Wendet man zu dieser Lösung die Säure in einem grösseren Ueberschuss an, und wird die

Lösung auf der Sandkapelle verdunstet, bis die Masse dem Eintrocknen nahe ist, so bleibt beim Wiederauflösen in Wasser ein Barytsalz ungelöst zurück, welches ein weisses Pulver bildet, aus $\dot{B}a\ddot{\ddot{A}}s^{2} + 4\dot{H}$ bestehend, und welches sich noch weniger in Wasser auflöst, als das neutrale Salz. Durch siedendes Wasser wird es nur unbedeutend zersetzt, während dagegen das krystallisirte $\dot{B}a\ddot{\ddot{A}}s$ durch kaltes Wasser zersetzt wird. Da dieses Salz nicht ohne starke Erhitzung hervorgebracht wird, so scheint die Säure darin sich in einem analogen Zustande zu befinden, wie Graham's Metaphosphorsäure.

Arseniksaures Silberoxyd wird auf nassem Wege in keiner anderen Form als in der braunen $= \dot{A}g^{3}\ddot{\ddot{A}}s$ hervorgebracht. Wird aber 1 At. wasserhaltige Arseniksäure mit 2 At. salpetersaurem Silberoxyd zusammen geschmolzen, bis alle Salpetersäure ausgetrieben worden ist, so erhält man das neutrale Salz in Gestalt eines gelben Rückstandes, der aber durch Wasser sogleich zersetzt wird, indem sich das braune basische Salz abscheidet. Wird dieses in Salpetersäure aufgelöst und diese Lösung verdunstet, bis Salpetersäure wegzugehen anfängt, so schiesst daraus beim Erkalten basisches Salz in kleinen schwarzen Krystallen an, und aus der syrupdicken Mutterlauge werden nachher, beim gelinden Verdunsten, Krystalle von einem Doppelsalze von beiden Säuren erhalten, welche im Ansehen nicht von salpetersaurem Silberoxyd unterschieden werden können. Aber so bald sie von reinem Wasser berührt wer-

, so zersetzen sie sich unter Abscheidung von ein basischen Salz.

Wird $\dot{A}g^5\ddot{\ddot{A}}s$ in freier Arseniksäure aufgelöst die Lösung verdunstet, so erhält man ein loses Salz angeschossen, welches aus $\dot{A}g\ddot{\ddot{A}}s +$ zusammengesetzt ist. Auch dieses Salz wird Wasser zersetzt, und die saure Mutterlauge det braunes basisches Salz ab, wenn man sie Wasser vermischt.

Wird das basische Silbersalz mit concentrirter wefelsäure übergossen, und der Ueberschuss dieser in gelinder Hitze davon abgeraucht, bleibt zuletzt ein geschmolzenes Salz zurück, lches aus $\dot{A}g^2\ddot{\ddot{A}}s + \dot{A}g\dddot{S}$ besteht. Dasselbe nicht blos durch Wasser zersetzt, sondern durch eine mit Wasser verdünnte Schwefel- re, indem sich basisches Salz absetzt.

Reece [1]) hat die oxalsauren Doppelsalze un- cht, welche von Basen gebildet werden, die 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff bestehen, hat gefunden, dass sie sich auf ähnliche eise, wie es von dem oxalsauren Salz des Chrom- ds bekannt ist, mit anderen oxalsauren Salzen einigen, zu mehr oder weniger löslichen Dop- salzen, wie dies auch mit der Thonerde, Ei- oxyd u. s. w. der Fall ist. Vermuthlich werde darüber demnächst einen ausführlichen Be- t erstatten können, wenn die Arbeit vollstän- mitgetheilt worden ist. Oxalsaure Doppelsalze.

Graeger [2]) bereitet Jodkalium auf die Weise, er feingeriebenes Jod durch Schwefelwasser- *Salze von Kalium.* Jodkalium.

1) L'Institut, Nr. 620. p. 401.

2) Archiv d. Pharm. XLIV, 290.

stoff in Jodwasserstoffsäure verwandelt, den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff durch Kochen in einer Retorte davon entfernt, die Säure mit fein geriebenem Marmor (nicht mit Kreide, weil diese Talkerde enthält) sättigt, filtrirt und mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt, wodurch Gyps niedergeschlagen wird, den man auswäscht und presst. Die Lösung wird dann verdunstet, bis sie nur noch doppelt so viel an Gewicht beträgt, als Jod angewandt wurde, und mit Alkohol vermischt, welcher schwefelsaures Kali und Gyps abscheidet, die man mit ein wenig Alkohol abwäscht. Die Flüssigkeit wird dann bis zur Trockne verdunstet.

Zwischen Schönbein, Dulk und Fischer sind in Betreff der Ursache, dass mit verdünnter Schwefelsäure behandeltes Jodkalium sehr häufig Stärke blau färbt [1]), verschiedene Ansichten ausgewechselt worden. Schönbein hat gezeigt, dass dieses entweder davon herkommt, dass das Jodkalium jodsaures Kali enthält, in Folge der angewandten Bereitungsmethode, oder davon, dass ein im Uebrigen von Jodsäure freies Jodkalium stark geglüht und dadurch alkalisch geworden ist, durch Aufnahme von Sauerstoff; aber er ist der Ansicht, dass dieser Sauerstoff nicht hätte Jodsäure bilden können, weil sie in dieser Temperatur zerstört werde, und so auch nicht Superoxyd von Kalium. Als er reine Leinwand mit einer Lösung von Jodkalium getränkt und dieselbe einige Tage lang in der Luft aufgehängt hatte, hatte sie die Eigenschaft erhalten, durch einen

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 42, 344, 492. XXXV, 181.

Zusatz von Schwefelsäure Stärke zu färben, und dies schreibt er einer Oxydation in der Luft zu. Dulk fand Schönbein's Angaben in Bezug auf die Einwirkung auf Stärke richtig, aber er erklärt dass die Ansicht von der Ursache nicht richtig sei. Ein von Jodsäure freies Jodkalium muss, wenn man es mit Schwefelsäure vermischt, Jodwasserstoffsäure hervorbringen, und diese wird in der Luft in Wasser und in Jod zersetzt, welches die Stärke färbt. In dem schmelzenden Jodkalium findet, gleichwie in allen Jodüren bei einer höheren Temperatur, eine Auswechselung des Jods gegen Sauerstoff statt, das Kalium oxydirt sich und das Jod wird bis zu einem gewissen Grade entwickelt. Aber dieses Kali absorbirt nicht Sauerstoff und verwandelt sich nicht in Superoxyd, wie ich nach seiner Meinung unrichtig angegeben habe, wie Kalihydrat, welches in einem silbernen Tiegel im glühenden Fluss erhalten worden ist, sondern es wird silbersaures Kali oder, wenn das Silber kupferhaltig war, kupfersaures Kali gebildet, welches die Ursache der bemerkten Reaction mit Jodkalium ist. Diesen Ansichten ist Fischer beigetreten. Dulk scheint jedoch keine Vergleichung zwischen der geringen Spur von Silber, welche das Kali in einem solchen Falle aufnimmt, und der bis zum heftigen Brausen gesteigerten Sauerstoffgas-Entwickelung gemacht zu haben, welche stattfindet, wenn man ein Kalihydrat in Wasser auflöst, welches in einem silbernen Tiegel lange Zeit im glühenden Fluss erhalten worden ist. Schönbein hat in Folge davon Dulk's abweichende Ansicht damit beantwortet, dass er eine Ueberoxydirung

des Kaliums annimmt, welche beim Glühen des Jodkaliums stattfinde; aber dabei soll nach seiner Ansicht nicht das gewöhnliche Superoxyd $= \overline{K}$ gebildet werden, sondern ein anderes $= \overline{K}$, welches sich in Verbindung mit Jod in dem Wasser unzersetzt auflöse und welches die Abscheidung von Jod veranlasse, wenn eine Säure hinzukommt.

Es ist sonderbar, dass man in diesem Falle für nöthig gefunden hat, Erklärungen zu erdichten. Es gibt ein anderes, jetzt wohl bekanntes Verhalten, dass nämlich jodsaure Salze von stärkeren Basen im Glühen beständige basische Verbindungen von 5 At. Basis mit 1 At. Ueberjodsäure bilden. Zwar werden diese nicht von Kalium und Natrium erhalten, wenn man deren jodsaure Salze glüht, weil der Ueberschuss von Alkali beim Hinzukommen von Wasser in freies Hydrat verwandelt wird; aber da hier die Frage ist, ein Oxydations-Product von Jodkalium beim Glühen zu vermuthen, welches alkalisch wird, und dessen höheres Oxyd sich nicht durch Wasser zersetzt, so wäre es wohl am natürlichsten, eine Zusammensetzungsart von dieser Beschaffenheit zu vermuthen.

Cyankalium. A. V. Newton [1]) hat ein Patent auf die Bereitung des Cyankaliums im Grossen, nämlich durch Glühen von kohlensaurem Kali und Kohle in einem Strom von Stickgas, genommen.

Stücke von Holzkohle, welche die Grösse einer Haselnuss haben, werden in eine Lösung von Pottasche getaucht, die so stark ist, dass die

1) Chemic. Gaz. No. 55. p. 95.

Stücke nach scharfem Austrocknen 30—50 Proc. kohlensaures Kali enthalten. 100 Proc. dürfen nicht überschritten werden, weil sie die Bildung von Cyan verhindern, und unter 25 Proc. ist kein oekonomischer Vortheil damit verbunden. Sie werden dann in ein konisches Gefäss von feuerfestem Thon gelegt, welches in einem Ofen mit der Spitze nach unten steht, und welches oben und unten eine Oeffnung hat. Die Oeffnung der Spitze reicht in die Mündung eines dieselbe dicht umschliessenden, gusseisernen Gefässes, und oben darauf ist die Oeffnung, welche die Luft zuleitet. Das konische Gefäss wird weissglühend erhalten, je stärker desto besser. Von dem gusseisernen Gefässe geht ein Rohr aus, an welches ein Saugapparat befestigt worden ist, der ununterbrochen Luft durch den Apparat saugt. Wiewohl die atmosphärische Luft so, wie sie ist, angewandt werden kann, so verbrennt sie doch so viel von der eingelegten vorbereiteten Kohle, so dass es vortheilhafter ist, dass man sie, ehe sie in das konische Gefäss gelangt, in ein Gemenge von Stickgas und Kohlenoxydgas verwandelt. Durch die reducirende Einwirkung der Kohle auf das Kali wird Kalium gebildet, welches in einer hohen Temperatur das Stickgas mit Kohle zu Cyan vereinigt; dadurch entsteht Cyankalium, welches schmilzt und in das gusseiserne Gefäss niedertropft. Hierdurch ist also die zweifelhafte Frage über die Verwandlung der Kohle in Cyan auf Kosten des Stickgas-Gehalts in der Luft ausser allen Zweifel gesetzt worden. Das Verfahren soll lohnend sein. Die Einzelheiten davon liegen ausser meinem Bereich.

Mellankalium.

Liebig[1]) hat folgende verbesserte Bereitungsmethode des Mellankaliums angegeben. Man erhitzt Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium) in einer Retorte, bis es in mässiger Hitze nichts Flüchtiges mehr gibt. Der Ausdruck „mässige Hitze" ist hier etwas unbestimmt, wie man aus Völckel's im vorigen Jahresberichte, S. 99, angeführten Versuchen erkennt. Dieser Rückstand besteht aus Liebig's Melam, aber nach Völckel einem Gemenge von Melamin und Glaucen. Aus diesem und aus Rhodankalium wird nun das Mellankalium auf folgende Weise bereitet: Man schmilzt das Rhodankalium in einer Retorte, so dass es in glühenden Fluss kommt, bringt dann eine gleiche Gewichtsmenge von dem scharf getrockneten Melam hinein, und schmilzt dieses in mässiger Glühhitze damit zusammen, bis sich weder Ammoniak, noch Schwefelkohlenstoff noch Schwefelwasserstoff mehr entwickeln. Die geschmolzene Masse wird in siedendem Wasser aufgelöst, die filtrirte Lösung mit Alkohol vermischt, wodurch sie zu einem Brei von Krystallen des Mellankaliums erstarrt, aus denen das überschüssige Rhodankalium mit Alkohol gut ausgewaschen wird. Man löst sie dann in Wasser und reinigt sie mit Thierkohle, worauf die Lösung nach dem Abdunsten blendend weisses Mellankalium gibt.

Wismuthsaures Kali.

Arppe[2]) hat das wismuthsaure Kali analysirt. Kocht man Wismuthsäure mit einer Lauge von kaustischem Kali, so nimmt sie Kali daraus auf und wird dadurch weiss oder röthlich. Dieser

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIII, 332.

2) Poggend. Ann. LXIV, 248.

Rückstand ist unlöslich in Wasser, welches nicht das Kali daraus auszieht, aber er ist nicht analysirt worden. Ein anderer Theil von der Säure löst sich in dem Kali auf, ohne dass sich dieses dadurch färbt. Wird diese Lösung bis zur Sättigung des Kali's darin mit einer Säure gesättigt, so erhält man einen weissen oder röthlichen Niederschlag, welcher zweifach-wismuthsaures Kali und nach seiner Analyse aus $\dot{K}\ddot{B}i + \dot{H}\ddot{B}i$ zusammengesetzt ist. Der Gehalt an Kali darin beträgt 8,4 und der an Wasser 1,6 Proc.

Natrium-Salze. Phosphorsaures Natron.

Im Jahresberichte 1844, S. 180, wurde ein Versuch von Malaguti angeführt, nach welchem phosphorsaures Natron 27 At. Krystallwasser enthalten sollte, anstatt der früher darin angenommenen 25 At. Dies hat Fresenius [1]) genauer untersucht, und er hat gefunden, dass die älteren Angaben von 25 At. richtig sind. Inzwischen ist es möglich, dass auch Malaguti's Angabe richtig sein kann, wenn er sein Salz in der Kälte hat anschiessen lassen; denn wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass arseniksaures Natron, wie Setterberg gefunden hat, bei 0° mit 27 At. Wasser anschiesst.

Chlorsaures Natron und chlorsaure Baryterde.

Wittstein [2]) gibt als eine vortheilhafte Bereitungsmethode des chlorsauren Natrons an, dass man 3 Theile schwefelsaures Ammoniumoxyd und 8 Th. chlorsaures Kali mit Wasser zu einem Brei vermischt, den man in der Wärme eines Wasserbades unter stetem Umrühren erhält. Man verdünnt ihn dann mit seiner 4fachen Volummenge

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LV, 115.

2) Buchn. Repert. Z. R. XXXVIII, 63.

80procentigen Alkohols, welcher schwefelsaures Kali daraus abscheidet und chlorsaures Ammoniumoxyd auflöst. Der Alkohol wird wieder abgedunstet und der flüssige Rückstand mit 5 Theilen kohlensaurem Natron als feines Pulver vermischt und in gelinder Wärme allmälig eintrocknen gelassen, wobei sich kohlensaures Ammoniak verflüchtigt und chlorsaures Natron zurückbleibt, welches durch Krystallisation gereinigt wird.

Wendet man Barythydrat, anstatt kohlensaures Natron an, so erhält man chlorsauren Baryt, welcher dann mit Kohlensäuregas von überschüssiger Baryterde gereinigt werden kann.

Böttger [1]) hat eine andere Bereitungsmethode des chlorsauren Natrons angegeben, nämlich durch Zersetzung des chlorsauren Kali's mit zweifach-weinsaurem Natron auf die Weise, dass man 7 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron und 7½ Th. Weinsäure siedend in 24 Th. Wasser auflöst, diese Flüssigkeit genau mit einer siedenden Lösung von 6 Th. chlorsaurem Kali in 16 Th. Wasser vermischt und die Flüssigkeit dann erkalten lässt, wobei zweifach-weinsaures Kali daraus anschiesst. Aus der davon abgeschiedenen Flüssigkeit wird durch Verdunsten das chlorsaure Natron erhalten. Will man es zur Bereitung einer verdünnten Chlorsäure oder zur Bereitung von chlorsaurer Baryterde anwenden, so wird die erhaltene klare Lösung, aus der sich das zweifach-weinsaure Kali abgesetzt hat, sogleich mit einer Lösung von 6 Theilen Oxalsäure

---

1) Materialien zu Versuchen f. chem. und phys. Vorlesungen. Von Prof. Dr. Böttger, S. 61.

in 18 Th. Wasser, welche vorher bis zu höchstens + 56° erhitzt worden ist, vermischt, gut durchschüttelt und das gebildete saure oxalsaure Natron daraus absetzen gelassen, zu dessen vollständigeren Abscheidung die Flüssigkeit in starke Kälte oder in eine Kältemischung gestellt wird. Man hat dann die Chlorsäure in einem verdünnten Zustande in der Flüssigkeit, welche mit frisch gefälltem, noch feuchtem kohlensauren Baryt gesättigt wird. Das dabei gebildete Barytsalz wird durch Verdunsten auskrystallisirt und zur Bereitung von einer concentrirten Säure oder zur Bereitung anderer chlorsaurer Salze durch doppelte Umsetzung mit schwefelsauren Salzen angewandt.

Borax.

Barreswil[1]) hat gefunden, dass wenn man eine verdünnte Lösung von Borax mit Schwefel kocht, unterschwefligsaures Kali und KS^5 gebildet werden, ganz so wie vom kaustischen Natron, während sich die Borsäure frei in der Auflösung abscheidet. In einer concentrirteren Auflösung geschieht dieses nur partiell.

Lithionsalze.

Rammelsberg[2]) hat eine Untersuchung über die Lithionsalze ausgeführt, woraus ich das Hauptsächlichste mittheilen will.

Lässt man eine Lösung von Chlorlithium in starkem Alkohol in einem Exsiccator verdunsten, so schiesst es nur mit halb so viel Wasser an, als aus einer Lösung in Wasser. Die Krystalle sind nicht regelmässig und sie zerfliessen in der Luft. Sie enthalten 2 At. oder 30,08 Proc.

Rammelsberg fand, dass man nicht mit

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 464.
2) Poggend. Ann. LXVI, 79.

Genauigkeit das Chlorlithium durch Alkohol von 98 Proc. von Chlornatrium scheiden kann. Aus einem Gemenge von 0,474 Chlorlithium und 0,707 Chlornatrium liess der Alkohol nur 0,658 von Chlornatrium unaufgelöst zurück. Behandelt man Chlorlithium mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether, so nimmt das Salz Wasser aus dem Aether auf und zerfliesst darin, so dass der Aether dann oben auf schwimmt. Dagegen löst sich geschmolzenes Chlorlithium in einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Aether, beide wasserfrei, und da das Chlornatrium darin fast unauflöslich ist, so gibt dies eine zuverlässigere Methode, um die Chlorüre dieser beiden Alkalien einigermassen quantitativ zu scheiden, wiewohl immer ein wenig Chlornatrium dem Chlorlithium in die Auflösung folgt. Von 0,977 Th. Chlornatrium bleiben 0,964 ungelöst.

Jodlithium krystallisirt im Exsiccator in feinen Nadeln, welche 6 At. oder 28,9 Proc. Wasser enthalten, und welche rasch in der Luft zerfliessen.

Dithionsaures Lithion, gebildet aus dithionsaurem Baryt und schwefelsaurem Lithion, krystallisirt im Exsiccator unregelmässig und wird leicht feucht in der Luft. Das Salz enthält 2 At. oder 17,2 Proc. Wasser.

Salpetersaures Lithion trocknet im Wasserbade zu einem krystallinischen Pulver ein, welches kein Krystallwasser enthält, in der Luft zerfliesst und sich in Alkohol auflöst.

Phosphorsaures Natron-Lithion. Rammelsberg hat gefunden, dass dieses Salz zwar sehr gut angewandt werden kann, um die Gegenwart von Lithion zu entdecken, aber dass man nicht

aus seinem Gewicht einen gewissen Lithion-Gehalt berechnen kann, weil es bei verschiedenen Bereitungen niemals von gleicher Zusammensetzung erhalten wird. Bei 6 verschiedenen Bereitungen fand er darin 52,58 bis 60,47 Procent Phosphorsäure, 21,89 bis 34,36 Lithion und ... bis 23,38 Natron. Das Salz war nach ... Analysen $\dot{R}^3\ddot{\overline{P}}$ und also basisch. Er analysirte dasselbe durch Auflösen in Salzsäure ... Ausfällen der Phosphorsäure mit Kalkerde ... Ueberschuss zu $\dot{C}a^3\ddot{\overline{P}}$. Bei der Analyse dieses Salzes, welche ich vor mehreren Jahren anstellte, schmolz ich dasselbe mit seiner doppelten Gewichtsmenge kohlensaurer Kalkerde und zog ... daraus die Alkalien durch Kochen mit Wasser aus. Möglich wäre es, dass ich dabei kaustisches Lithion verloren habe, weil dieses sehr schwerlöslich ist, oder weil es im Schmelzen ein basisches Doppelsalz mit der Kalkerde gibt, welches von Wasser nicht ausgezogen wird; aber ... wäre doch sonderbar gewesen, dass ich bei der Analyse Resultate bekam, welche genau der Formel $\dot{L}^2\ddot{\overline{P}} + \dot{N}a^2\ddot{\overline{P}}$ entsprechen. Ohne auf irgend eine Weise die Richtigkeit von Rammelsberg's Angaben zu bezweifeln, so zeigt es sich doch, dass dieses Salz einer weiteren Untersuchung bedarf, indem es eine bestimmte Ursache haben muss, weshalb es nicht gleich erhalten wird, und diese Ursache, wenn sie gefunden worden ist, vermieden werden könnte, um das Salz gleich zusammengesetzt zu erhalten. Rammelsberg betrachtet Natron und Lithion als isomorph, und er glaubt, dass darin die Ursache ihrer Menge nach allen Verhältnissen liege. Aber das

Natronsalz ist leicht löslich in Wasser und das basische schmeckt ätzend alkalisch. Die Isomorphie kann nicht die Ursache sein, dass es fast unlöslich wird und aufhört kaustisch zu schmecken. Hinsichtlich des Zustandes der Phosphorsäure darin erklärt R., dass sie cPhosphorsäure sei, weil das Salz in Salpetersäure gelöst salpetersaures Silber mit gelber Farbe fällt; aber die Salpetersäure setzt die bPhosphorsäure stets sogleich in cPhosphorsäure um, so dass dieses eigentlich nichts aufklärt.

Jodsaures Lithion setzt sich als eine Krystallkruste ab, welche kein Krystallwasser enthält. Es löst sich in 2 Theilen Wasser und ist unlöslich in Alkohol. Schmilzt beim Erhitzen und gibt ein Gemenge von Sauerstoffgas und Jodgas, mit Zurücklassung von Lithion und Jodlithium.

Ueberjodsaures Lithion schiesst in kleinen undeutlichen Krystallen an, welche sich leicht in Wasser auflösen. Alkohol wird dadurch zersetzt, indem er eine gelbe Farbe und einen Geruch nach Aether bekommt; aber das Salz wird nicht einmal in der Wärme davon aufgelöst. Im Glühen gibt es Jod und Sauerstoffgas, und nachdem dies eine Weile fortgedauert hat, bleibt ein Gemenge von Lithion und jodsaurem Lithion zurück. Sollte dies nicht viel mehr, gleichwie es beim Baryt u. s. w. der Fall ist, basisches überjodsaures Lithion sein, welches besser der zersetzenden Einwirkung des Glühens widersteht. Schwefelsäure zersetzt es nicht eher, als bis sie anfängt zu sieden, wo es dann Jod und Sauerstoffgas entwickelt.

Kohlensaures Lithion löst sich in viel grösserer Menge in kohlensäurehaltigem Wasser als in

nen, und setzt sich daraus beim freiwilligen
dunsten neutral und wasserfrei ab.

Oxalsaures Lithion. Das *neutrale* schiesst in
r Kruste von krystallinischen Körnern an,
che 1 At. oder 8,19 Proc. Wasser enthalten,
on bei + 200° nur die Hälfte weggeht.
Salz löst sich bei + 10° in 13 Th. Wasser.
weifache schiesst in ziemlich grossen, durch-
igen, tafelförmigen Krystallen an, welche
t. oder 23,8 Proc. Wasser enthalten, was bei
00° daraus weggeht; darüber hinaus geht
säure weg. Das Salz ist in der Luft un-
derlich und löst sich bei + 10° in 14,8 Th.
ser auf.

Ameisensaures Lithion schiesst in feinen na-
förmigen Krystallen an, welche 2 At. oder
3 Proc. Wasser enthalten. Zwischen + 150°
170° geht dieses vollständig daraus weg, in-
.die Krystalle undurchsichtig werden. Es ist
t löslich in Wasser, weniger leicht löslich in
ohol.

Essigsaures Lithion schiesst in Krystallen an,
che 2 At. oder 21,57 Proc. Wasser enthalten.

Salze von Ammonium. Rhodanammonium.

Zu den im vorigen Jahresberichte, S. 99, an-
ührten Untersuchungen über die Destillations-
ucte des Rhodanammoniums von Völckel
Liebig[1]) verschiedene Bemerkungen gemacht,
che sich mit einer Missbilligung der Aufstel-
g dieser Producte als eigenthümliche Körper
igen, da sie als Verbindungen einer gewissen
uivalenten - Anzahl von Mellan - Ammoniak,
$N^8 + NH^3$ mit einer gewissen Anzahl von

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIV, 335.

Schwefel - Atomen betrachtet werden könnten. Dabei kann und muss jedoch erinnert werden, dass keine ungleiche Ansichten über rationelle Zusammensetzungen Thatsachen widerlegen, und dass es ganz gleichgültig sein kann, welchen Begriff man sich von der rationellen Zusammensetzung eines Körpers macht, so lange sie nur vermuthet werden kann, wenn nur die angegebenen Thatsachen richtig sind.

Kohlensaure Baryterde.

Bley [1]) hat zu zeigen gesucht, dass das von Boussingault beschriebene Sesquicarbonat von Baryterde nicht existire. Er fällte eine verdünnte Auflösung von Sesquicarbonat von Kali, und fand, dass sich dabei keine Kohlensäure entwickelte, aber der Niederschlag zeigte sich bei der Analyse aus $\dot{Ba}\ddot{C}$, und nicht aus $\dot{Ba}\ddot{C} + \dot{Ba}\ddot{C}^2$, zusammengesetzt. Es geschieht so häufig, dass, wenn man ein Resultat erhält, was von einem vorher angegebenen abweicht, man sogleich erklärt, dass die ältere Erfahrung falsch sei. Gleichwohl müsste die Zuverlässigkeit des Urhebers der älteren Angabe eine genaue Prüfung der einander widerstreitenden Erfahrungen veranlassen, weil sie beide vielleicht richtig sein können, wie dies hier wirklich der Fall ist. Bley vermischte neutrales und zweifach - kohlensaures Kali nach dem Auflösen in vielem Wasser mit der verdünnten Lösung eines Barytsalzes, und dabei geschieht es, dass das neutrale neutralen kohlensauren Baryt bildet, der sich niederschlägt, und das Bicarbonat zweifach - kohlensauren Baryt, welcher in der Auflösung bleibt. Boussingault wandte ein durch

1) Archiv der Pharm. XL, 263.

Kochen von Bicarbonat bereitetes Sesquicarbonat an (welches sich nach Poggiale's Versuchen anders als die bloss gemengten Salze verhält), fällt damit eine stärkere Barytsalzlösung und behält dabei Sesquicarbonat.

Rammelsberg [1]) gibt an, dass man bei der Fällung von phosphorsauren Salzen mit einem Gemenge von Chlorcalcium und Ammoniak, im Ueberschuss angewandt, stets unbedingt $Ca^5\ddot{P}$ erhält, und dass man den Niederschlag nicht besonders zu analysiren brauche, um den Gehalt an Phosphorsäure darin zu bestimmen. Dies widerspricht meiner Erfahrung (Jahresb. 1846, S. ...), nach welcher, wenn man ein solches Resultat erhalten will, erforderlich ist, die Lösung von dem phosphorsauren Salze in das basische Kalksalz zu tropfen, weil sich im umgekehrten Falle eine Verbindung von 1 At. neutralem und ... At. basischem Salze (die gewöhnliche Knochenerdeniederschlägt), welche dann nicht völlig durch das Fällungsmittel zersetzt wird. Rammelsberg stützt seine Angabe auf 14 Analysen von solchen Niederschlägen, bei denen aber der Gehalt an Phosphorsäure zwischen 44,09 und 47,40 Proc. variirte, wiewohl die Mittelzahl davon der richtigen sehr nahe kommt, was wohl deutlich beweist, dass man niemals mit völliger Sicherheit den Gehalt an Phosphorsäure oder Phosphor aus dem Gewicht dieses Niederschlags berechnen kann. Rammelsberg fand, dass das gefällte basische Salz nach dem Trocknen aus $Ca^5\ddot{P} + 2\dot{H}$ besteht und 10,29 Proc. Wasser enthält.

Phosphorsaure Kalkerde.

1) Poggend. Ann. LXIV, 420.

Er gibt an, dass es sich bis zu einem gewissen Grade in Ammoniaksalzen auflöst, so dass, als er 0,939 Gr. von dem geglühten Niederschlag in Salzsäure auflöste und die Lösung mit Ammoniak fällte, nur 0,931 Gr. erhalten wurden; der Rest von Kalk und Phosphorsäure wurde in der Lösung gefunden. Dies verdient alle Aufmerksamkeit und dürfte die Veranlassung werden, dass man da, wo Phosphorsäure durch Kalk abgeschieden werden soll, niemals Ammoniak als Fällungsmittel anwendet. Uebrigens ist es bei dem von Rammelsberg angeführten Versuche der Fall, dass der Niederschlag, welcher beim ersten Zumischen von Ammoniak entsteht, $= 2\dot{C}a^3\dddot{\bar{P}} + \dot{C}a^2\dddot{\bar{P}}$ ist.

Percy 1) hat frisch gefällten und mit Wasser angerührten phosphorsauren Kalk dadurch aufgelöst, dass er Kohlensäuregas hineinleitete, so lange sich dabei noch etwas auflöste. Die klare Lösung liess er dann freiwillig verdunsten, wobei neutrale phosphorsaure Kalkerde daraus anschoss, in Gestalt von feinen Schuppen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche sich unter einem Mikroscope als rhombische Tafeln zeigten. Das Salz war $\dot{C}a^2\dddot{\bar{P}}$, welches nach seinen Versuchen 6 At. Wasser enthielt, von denen das 6te erst im Glühen daraus wegging.

Wöhler hat in Krystallen von dem neutralen Salze (Jahresb. 1846, S. 910) 5 At. Wasser gefunden, von denen erst im Glühen das 5te wegging. Es dürfte also noch ungewiss sein, ob die nach Percy's Methode hervorgebrachten Salze

1) Phil. Mag. XXVI, 194.

…ehr enthalten, indem die Analyse mit nur 3¼ Gm angestellt wurde.

Lawrence Smith [1]) hat gefunden, dass …n man eine Auflösung von phosphorsaurem …ali mit kohlensaurer Kalkerde digerirt, phos…orsaure Kalkerde und kohlensaures Alkali er…ten wird, wiewohl diese Zersetzung niemals …ständig geschieht.

Kalksilikat gibt ein unbrauchbares Glas.

Warrington [2]) hat auf eine Betrügerei in der …sfabrikation aufmerksam gemacht, die jedoch …hrscheinlich keine vorsetzliche ist. Ein Glas…rikant hatte Weinbouteillen von einem grünen …e zu einem viel geringeren Preise empfohlen, … sie gewöhnlich kosten, und welche die Ei…schaft haben sollten, dass der Wein darin ei…n festeren Satz gebe und sich vollständiger kläre. …n Weinhändler, der sich dieser Bouteillen be…nt hatte, und seinen Wein darin schlechter …erden fand, veranlasste Warrington zu ei…r Untersuchung, welche dann zu dem Resultate …rte, dass das Glas weniger kieselsaures Kali …hielt, dass es aber dagegen hauptsächlich von …elsaurer Kalkerde ausgemacht wurde, welches …t hinreichend mit Kieselsäure übersättigt wor… war. In Folge dessen hatte das saure wein…re Kali in dem Weine die Kalkerde aus dem …e ausgezogen und dieses mit einer Kruste von …saurer Kalkerde und Kieselsäure überzogen, …h deren Wegnahme das Glas angefressen und …e gefunden wurde. Mit Wasser verdünnte …wefelsäure griff, wenn man sie in diesen Fla-

1) Chem. Gaz. Nr. 57. p. 100.
2) Phil. Mag. XXVI, 578.

schen stehen liess, das Glas so an, dass sich Löcher darin bildeten und die Säure dadurch auszufliessen anfing. Die Vergleichung in der Zusammensetzung zwischen diesem Glase und dem von gewöhnlichen Weinbouteillen gab folgende Resultate:

	Kalkglas.	Gewöhnliches Glas.
Kieselerde	49,00	59,00
Kalkerde	24,75	19,90
Kali	7,25	1,70
Natron	2,00	10,00
Eisenoxyd	10,10	7,09
Thonerde	4,10	1,20
Talkerde	2,09	0,50
	99,30.	99,30.

Kupfersaure Kalkerde.

Crum [1]) bereitet kupfersaure Kalkerde auf die Weise, dass er eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd beim Gefrierpunkte mit einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde, die vorher mit Kalkhydrat übersättigt worden ist, niederschlägt. Man erhält einen blaugrünen Niederschlag und eine blaue Lösung, welche, wenn man sie aus dem kalten Bade nimmt und sie allmälig die Temperatur der Luft annehmen lässt, ihre Farbe verändern. Der Niederschlag wird purpurfarbig bis ins Schwarze übergehend, und Aehnliches geschieht auch in der Flüssigkeit. Die unterchlorige Säure fängt an dadurch zersetzt zu werden und Sauerstoffgas zu entwickeln. Wenn dieses nach 24 Stunden aufgehört hat, so hat sich die kupfersaure Kalkerde in Gestalt von schweren,

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LV, 214.

fast schwarzen Körnern abgesetzt, von denen die Flüssigkeit abgegossen wird und welche in dem Glase mit kaltem Kalkwasser durch Abgiessen gewaschen werden können. Dieses Salz ist = $\dot{\mathrm{Ca}}\,\dddot{\mathrm{Cu}}$ (Vgl. S. 192). Beim Zerreiben in einem Mörser mit Kalkwasser vertheilen sie sich zu einem rosenrothen Pulver, eine Farbe, welche es auch in der Flüssigkeit zeigt, ehe es sich zu krystallinischen Theilen in derselben angesammelt hatte. Es verträgt nicht das Trocknen, nicht einmal im luftleeren Raume über Schwefelsäure, ohne dass die Kupfersäure darin zerstört wird. Säuren lösen das Salz unter Entwickelung von Sauerstoffgas auf, und selbst durch die Kohlensäure der Luft verwandelt es sich in ein Gemenge von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurem Kupferoxyd. Beim Bereiten dieses Salzes bekleidet sich die Innenseite des Glases häufig mit einer rosenrothen Haut von demselben Salze, welche so fest daran sitzt, dass das Uebrige herausgespült werden kann. Auch diese wird beim Trocknen zerstört.

Bleisuperoxyd-Kalk.

Bleisaure Kalkerde erhält man auf ähnliche Weise, aber dabei kann Wärme angewandt werden. Der Niederschlag wird mit neuen Quantitäten von dem unterchlorigsauren Salze digerirt. Sie ist weiss mit einem Stich ins Braune. Salpetersäure zieht daraus den Kalk aus und lässt Bleisuperoxyd schwarz und krystallinisch zurück.

Talkerdesalze. Wassergehalt derselben.

Millon[1]) hat mit einer besonderen Genauigkeit den Wassergehalt einiger Salze von Magnesium untersucht, so wie auch die Veränderungen, welche sie durch den Einfluss der Wärme

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 129.

erleiden. Er hat die Methode zur Anstellung dieser Versuche mit grosser Ausführlichkeit beschrieben, aber ich kann hier nur die Resultate davon mittheilen.

Chlormagnesium in Krystallen angeschossen soll nach Graham 6 At. Wasser enthalten. Millon hat stets $\frac{1}{2}$ Atom Wasser mehr gefunden, oder $2MgCl + 13\dot{H}$. Im Exsiccator verwittern die Krystalle und lassen $MgCl + 5\dot{H}$ zurück. Bei $+ 280^{0}$ wird das Salz basisch und verwandelt sich in $2MgCl + \dot{Mg}\dot{H}$. In einer noch höheren Temperatur, welche zu hoch ist, um mit einem Thermometer gemessen werden zu können, verwandelt es sich in $MgCl + 2\dot{Mg}$, und dieses erfordert dann ein sehr heftiges Glühen, um noch weiter zersetzt zu werden.

Schwefelsaure Talkerde enthält bekanntlich 7 At. Krystallwasser. Bei $+ 40^{0}$ verliert es in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre 2 At. davon, und wird dadurch zu $\dot{Mg}\dddot{S} + 5\dot{H}$. Aber in einer trocknen Luft verliert es bei $+ 30^{0}$ bis 35^{0} fünf Atome, so dass $\dot{Mg} + 2\dot{H}$ zurückbleibt, worauf jedoch bei dieser Temperatur mehrere Wochen hingehen. Bei $+ 100^{0}$ findet es in 12 bis 24 Stunden statt. Beim Erhitzen bis zu $+ 110^{0}$ bis $+ 115^{0}$ bleibt $2\dot{Mg}\dddot{S} + 3\dot{H}$ zurück, und zwischen $+ 140^{0}$ und 150^{0} erhält man $\dot{Mg}\dddot{S} + \dot{H}$, welches letzte Wasseratom erst bei $+ 200^{0}$ daraus weggeht.

Salpetersaure Talkerde enthält, wie Graham angegeben, 6 At. Krystallwasser. Bei $+ 100^{0}$ verliert sie 2 At. davon, indem $\dot{Mg}\ddot{\dddot{N}} + 4\dot{H}$ zu-

rückbleibt. Graham hat angegeben, dass das Salz bei + 250° in $Mg\ddot{N} + \dot{H}$ verwandelt werde, aber diese Angabe fand Millon nicht bestätigt. Er bemerkte, dass das Salz wenig über + 100° anfing Salpetersäure zu verlieren, und dass, wenn es bei + 250° so lange erhalten wurde, als es noch an Gewicht verlor, worauf 3 Tage vergingen, $\dot{M}g\ddot{N} + 2Mg\dot{H} + 3\dot{H}$ zurückblieb.

Kohlensaure Talkerde, angeschossen aus einer Lösung von Bicarbonat, war $\dot{M}g\ddot{C} + 4\dot{H}$. In wasserfreier Luft verlor sie allmälig Wasser, indem sie sich in $2\dot{M}g\ddot{C} + 5\dot{H}$ verwandelte. Wurde sie dann in höheren Wärmegraden behandelt, so bemerkte man nicht eher einen bestimmten Standpunkt, als bis bei + 280°, wobei sie zu $2\dot{M}g\ddot{C} + \dot{M}g\dot{H}$ wurde.

Poggiale [1]) hat ein krystallisirtes Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlornatrium dargestellt, welches aus Na Cl + 2Mg Cl + $2\dot{H}$ besteht. Eine Beschreibung dieses Salzes ist nicht hinzugefügt worden. Chlornatrium-Magnesium.

Rammelsberg [2]) hat die phosphorsaure Talkerde untersucht. In dem gelatinösen Zustande, worin sie aus etwas starken Lösungen von schwefelsaurer Talkerde und phosphorsaurem Natron beim Vermischen niedergeschlagen wird, besteht sie nach dem Auswaschen und Trocknen in der Luft aus $\dot{M}g^2\ddot{P} + 7\dot{H}$. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich nachher Krystalle ab, welche die bekannte phosphorsaure Talkerde mit Phosphorsaure Talkerde.

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 380.
2) Poggend. Ann. LXIV, 252.

15 At. Krystallwasser sind, und welche beim Trocknen in einer Temperatur von + 100° in das vorhergehende Salz mit 7 At. Wasser übergehen. Gleichwie Schaffner (Jahresb. 1846, S. 266) fand auch Rammelsberg, dass sich das frisch gefällte neutrale Salz durch Kochen mit Wasser in basisches = $Mg^3\ddot{\bar{P}}$ verwandelt, aber in diesem Salze fand er, nachdem es lufttrocken geworden war, nur 5 At. Wasser, während Schaffner darin 7 At. fand, von denen 5 bei + 180° und 2 im Glühen weggingen. Wessen Resultat ist hier das richtige? Beide Resultate können nicht richtig sein, weil von beiden das Salz auf einerlei Weise bereitet wurde.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 131, Gregory's Methode angeführt, um aus gebrannten Knochen eine von Talkerde freie Phosphorsäure darzustellen, die sich auf die Existenz eines in Wasser und freien Säuren unlöslichen Salzes von Phosphorsäure und Talkerde gründet. Dieses Salz wird erhalten, wenn man phosphorsaure Talkerde in einem grossen Ueberschuss von Phosphorsäure auflöst, die Lösung verdunstet und den Rückstand eine Weile bei + 315° erhält, wobei die Phosphorsäure in dem Tiegel anfängt zu verdunsten. Wird die Säure dann mit Wasser behandelt, so löst diese talkerdefreie Phosphorsäure auf, während ein Talkerdesalz ungelöst zurückbleibt, welches in Wasser, Phosphorsäure, Salzsäure, Königswasser und im kaustischen Ammoniak unauflöslich ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist es ein weisses, seideglänzendes Pulver, welches kein Wasser enthält. Es wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron analysirt und

$\dot{Mg} + 3\ddot{P} = \dot{Mg}^2 c\ddot{P} + 2\ddot{P}$ zusammengesetzt
funden. Für die, welche die sogenannte Meta-
phosphorsäure als eine eigenthümliche Phosphor-
säure betrachten, welche nur 1 At. Basis sättigt,
die Zusammensetzung räthselhaft, indem die
phosphorsäure hier $1\frac{1}{2}$ At. Basis sättigt. Be-
trachtet man dagegen die Metaphosphorsäure (ana-
log dem, was von der Weinsäure bekannt ist)
eine Verbindung von ^{b}Phosphorsäure mit was-
serfreier und für die Vereinigung mit Basen un-
wirksamer Phosphorsäure, d. h. welche als Paar-
ling mit der ^{b}Phosphorsäure verbunden ist, so
lässt sich die Zusammensetzung dieses Salzes eben
so leicht erklären, wie die von anderen, wo das
Verhalten zwischen der ^{b}Phosphorsäure und dem
Paarling nach anderen Verhältnissen stattfindet.

Ueber die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde
ist eine höchst wichtige Arbeit von Fresenius [1])
angestellt worden. Bekanntlich ist dieses Salz
eine Zeitlang bei chemischen Analysen angewandt
worden, so wohl zur Bestimmung der Talkerde
als auch zu der der Phosphorsäure, aber nachher
wegen seiner Löslichkeit beim Waschen verlassen
worden. Da es aus dem Waschwasser durch ein
Gemisch von phosphorsaurem Alkali und Ammo-
niak wieder ausgefällt wird, so glaubte man, dass
es durch die Gegenwart des phosphorsauren Al-
kalis unlöslich geworden sei. Fresenius hat
gezeigt, dass dieses Salz durch kaustisches Am-
moniak vollkommen niedergeschlagen wird, selbst
wenn kein phosphorsaures Salz in der Flüssig-
keit übrig bleibt, und dass es die Gegenwart von

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 109.

Ammoniak ist, welche es unlöslich macht, so dass es mit einem mit Ammoniak vermischten Wasser ausgewaschen werden kann.

Er hat durch Versuche bestimmt, dass sich dieses Salz in 15293 Theilen reinen Wassers auflöst, dass es aber dagegen 45000 Th. ammoniakhaltiges Wasser zur Auflösung bedarf, so dass es mit diesem vollkommen ausgewaschen werden kann, ohne dass der Verlust beim Waschen einen bemerkenswerthen Einfluss auf das berechnete Resultat für die Phosphorsäure oder Talkerde hat. Es wäre zu wünschen gewesen, dass bei dieser Gelegenheit auch Versuche über die Verminderung in dem Lösungsvermögen angestellt worden wären, welche das Wasser durch ungleiche Zusätze von Ammoniak erleidet, welche durch eine grössere Menge von Ammoniak dürfte vergrössert werden; aber Fresenius hat nicht einmal angegeben, wie viel Ammoniak das Wasser enthalten muss, um nicht mehr als $^1/_{45000}$ aufzulösen.

Eine Lösung von 1 Theil Salmiak in 5 Th. Wasser löst $^1/_{7548}$, aber eine Lösung davon in 7 Th. Wasser und ausserdem mit Ammoniak vermischt löst nur $^1/_{15627}$ auf.

Fresenius versuchte die Anwendbarkeit dieser Resultate auf die Analyse von schwefelsaurer Talkerde und phosphorsaurem Natron. In der ersteren fand er 34,06 und 34,02 Talkerde; die Rechnung gibt 34,015. Krystallisirtes phosphorsaures Natron gab 19,90 und 19,87 Phosphorsäure; die Rechnung gibt 19,91. Es leidet also keinen Zweifel, dass Fresenius das Verdienst hat, uns hierdurch zu einer bis jetzt nicht erreichten Sicherheit in der Bestimmung der Quan-

täten von Talkerde und Phosphorsäure bei Analysen gebracht zu haben.

Um zu erfahren, wie nahe man kommen kann, wenn man eine Verbindung zu analysiren hat, worin ausser Phosphorsäure sowohl Eisenoxyd als auch Thonerde enthalten ist, so löste er ein bestimmtes Gewicht phosphorsaures Natron in Wasser auf, setzte Eisenchlorid, Alaun und Weinsäure hinzu und darauf Ammoniak bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder aufgelöst hatte. Diese Lösung wurde mit schwefelsaurer Talkerde gefällt und der Niederschlag ausgewaschen, bis das durchgehende ammoniakhaltige Wasser auf Platinblech ohne Rückstand verdunstete. Der gewaschene Niederschlag hatte einen geringen Stich ins Gelbe, und er wurde beim Brennen schwärzlich von ein wenig Kohle, die von der Weinsäure herrührte. Er hatte ein wenig Eisenoxyd und Weinsäure mit niedergerissen. Das Gewicht dieses Niederschlags entsprach nach dem Ausglühen 20,14 Phosphorsäure, statt dass er hätte 19,91 ausweisen müssen. Der Fehler ist also geringer, als er es vielleicht auf den Umwegen ist, welche sonst zur Scheidung der Thonerde und des Eisenoxyds erforderlich sind.

Thonerde-Salze. Alaun von Lithion.

Kastner [1]) hat angegeben, dass schwefelsaures Lithion und schwefelsaure Thonerde, wenn man die Auflösungen derselben vermischt und freiwillig verdunsten lässt, einen Alaun in octaëdrischen Krystallen absetzt.

Phosphorsaure Thonerde.

Rammelsberg [2]) hat die phosphorsaure Thon-

---

1) Archiv der Pharm. XLIV, 10.

2) Poggend. Ann. LXIV, 407.

erde untersucht, so wie sie durch phosphorsaures Natron aus einer Lösung von Alaun niedergeschlagen wird. Die Lösung wird dabei sehr sauer und der Niederschlag ist basisch. Er besteht aus $\ddot{\text{Al}}\ddot{\ddot{\text{P}}} = (\ddot{\text{Al}}^2\ddot{\ddot{\text{P}}}^3 + \ddot{\text{Al}})$, verbunden mit Wasser, welches nach dem Trocknen in der Luft 9, und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume 6 Atome ausmacht. Im ersteren Falle enthält das Salz 39,75 und in dem letzteren 30,54 Proc. Wasser. Wird dieses Salz in Salzsäure aufgelöst und durch kaustisches Ammoniak im Ueberschuss daraus wieder niedergeschlagen, so erhält man eine noch basischere Verbindung $= \ddot{\text{Al}}^4\ddot{\ddot{\text{P}}}^3 = (\ddot{\text{Al}}^2\ddot{\ddot{\text{P}}}^3 + 2\ddot{\text{Al}})$, welche im lufttrocknen Zustande $= \ddot{\text{Al}}^4\ddot{\ddot{\text{P}}}^3 + 18\dot{\text{H}}$ und bei $+ 100^0$ getrocknet $= \ddot{\text{Al}}^4\ddot{\ddot{\text{P}}}^3 + 15\dot{\text{H}}$ ist. Dieselbe basische Verbindung wird erhalten, wenn man die erstere mit kohlensaurem Alkali kocht.

Phosphorsaures Thonerde-Lithion.

Rammelsberg [1]) hat auch versucht, das basische Doppelsalz zu analysiren, welches aus einer Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Kali durch ein Lithionsalz niedergeschlagen wird. Das Resultat der Analyse führte zu der Formel $= 2\dot{\text{L}}^3\ddot{\ddot{\text{P}}} + \ddot{\text{Al}}^6\ddot{\ddot{\text{P}}} + 30\dot{\text{H}}$, aber nicht auf eine befriedigende Weise, indem er 2 Proc. Lithion vom Gewicht des Salzes zu wenig bekam. Vermuthlich war das analysirte Salz ein Gemenge von zweien. Man muss versuchen, eine gesättigte Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Kalihydrat in eine Lösung von Chlorlithium zu tropfen, und umgekehrt eine Lösung von diesem in ein mit phosphorsaurer Thonerde gesättigtes Ka-

1) Poggend. LXIV, 271.

lihydrat im grossen Ueberschuss. Ist das Kalihydrat nicht gesättigt, so wirkt es auf den Niederschlag ein.

Kieselsaure Thonerde mit kieselsaurem und schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium (Ultramarin).

Brunner [1]) hat Versuche über die, in Betreff der rationellen Zusammensetzung noch problematische, schön blaue Verbindung angestellt, welche wir Ultramarin nennen, und welche in älteren Zeiten aus Lapis Lazuli bereitet wurde, aber zu deren künstlicher Bereitung die Versuche von C. G. Gmelin zuerst eine zuverlässige Anleitung gaben, so dass sie jetzt in mehreren Fabriken, so wohl in Frankreich als auch in Deutschland, z. B. von Leykauff und Heine in Nürnberg und von Leverkus in Wermelskirchen, von besonderer Schönheit dargestellt wird.

Brunner verfuhr auf folgende Weise: 70 Th. feiner Quarzsand, 240 Th. Alaun (welcher zu einer porösen Masse gebrannt worden war und nach einer Vorprobe als wasserfrei berechnet wurde), 48 Th. Pulver von Holzkohle, 144 Th. Schwefelblumen und 240 Th. wasserfreies kohlensaures Natron wurden in einer Reibtonne mittelst grober Kugeln von Gusseisen pulverisirt und vermischt, und, wenn dieses gehörig ausgeführt worden war, durch ein Drahtsieb von den Kugeln abgesiebt. Von der Vollständigkeit der Vermischung hängt die Gleichmässigkeit der Farbe ab. Damit wird nun ein Tiegel von Thon gefüllt, der Deckel aufgelegt und lutirt, und die Masse so rasch wie möglich erhitzt bis zum mässigen Rothglühen, welches nicht zu stark werden darf,

1) Vortrag in der naturforschenden Gesellschaft in Bern, im Jan. 1845.

indem sonst leicht Theile davon zu fest zusammensintern. Das Glühen wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang fortgesetzt. Ist dieses richtig ausgeführt worden, so ist die Masse nach dem Erkalten theils grünlich, theils röthlich gelb, und lose zusammenhängend, so dass sie sich leicht aus dem Tiegel nehmen lässt. Sie wird dann in einer Schale mit Wasser übergossen, wodurch sie zu einem grünlich blauen Pulver zerfällt, indem sich eine Lösung von schwefelsaurem Kali bildet, die man abfiltrirt, worauf man das Pulver so lange auswäscht, bis das durchgehende Wasser nicht mehr hepatisch ist. Nach dem Trocknen wird dieses Pulver mit seiner gleichen Gewichtsmenge Schwefel und seiner $1\frac{1}{2}$fachen Gewichtsmenge wasserfreien kohlensauren Natrons vermischt und eben so wie vorher gebrannt, und nachher wiederum ausgewaschen. Es wird darauf von Neuem auf ähnliche Weise mit Schwefel und kohlensaurem Natron gebrannt und nach diesem Brennen so vollständig mit Wasser ausgekocht, dass dieses zuletzt nicht mehr durch ein Bleisalz gefärbt wird. Das Pulver wird durch ein Florsieb von den zusammengesinterten Theilen, welche nicht durchgehen, abgeschieden.

Die letzte Behandlung besteht dann darin, dass man eine 1 Linie dicke Schicht von reinem sublimirten Schwefel auf einer Platte von Gusseisen ausbreitet, darauf eine eben so dicke oder wenig dickere Schicht von dem Pulver bringt, und die Platte erhitzt, so dass der Schwefel sich entzündet, indem man nun die Erhitzung so fortzusetzen sucht, dass der Schwefel bei der möglich niedrigsten Temperatur davon wegbrennt. Da-

...ch erhält nun das Praeparat seine richtige ...e Farbe; aber diese Operation muss 3 bis 4 ... wiederholt werden, nachdem es jedes Mal ...er feingerieben worden ist. Durch diese Be... ...lung wird es lockerer und bekommt zuletzt ...eine Farbe, welche man wünscht. Von den ...führten Materialen erhält man ungefähr 160 ... Ultramarin, wovon ungefähr 16 Theile von ... Gewicht während des Brennens mit Schwe... ...hinzugekommen sind. Die Gewichts-Vermeh... ... dabei besteht so wohl in Schwefel als auch ...uerstoff.

Brunner hat das Praeparat analysirt sowohl ...s auch nach dem Brennen.

	vorher.	nachher.
Kieselsäure	35,841	32,544
Thonerde	27,821	25,255
Kalkerde	2,619	2,377
Eisenoxyd	2,475	2,246
Natrium	18,629	16,910
Schwefel	5,193	11,629
Sauerstoff (Verlust)	7,422	9,039.

Natrium, Schwefel und Sauerstoff stimmen mit ... Verhältniss von 20,157 schwefelsaurem Na... ... und 17,421 Einfach-Schwefelnatrium = Na ...in. Nachdem die Farbe ihre höchste Inten... erreicht hat, nimmt das Praeparat durch neues ...nen mit Schwefel nichts mehr an Gewicht ...ber dagegen verliert es daran und wird blas... wenn man es ohne Schwefel glüht.

... dieser Verbindung scheinen Kieselsäure, ...erde, Natron, Schwefelsäure und Schwefel wesentlichen Bestandtheile zu sein; aber wie blaue Verbindung eigentlich zusammengesetzt

betrachtet werden soll, kann doch nicht klar eingesehen werden.

Brunner fand, dass wenn man, anstatt Natron, Kali anwendet, sich eine Verbindung von ganz derselben Art bildet, die aber farblos ist. Das Eisen hat keinen Theil an der Farbe, indem sie Brunner eben so reich aus ganz eisenfreien Materialien erhielt. Die Kalkerde ist ein zufälliger Bestandtheil, dessen Quantität ohne Veränderung vermehrt oder vermindert werden kann.

Ueber die Bereitung des Ultramarins im Grossen hat Prückner [1]) eine ausführliche Beschreibung geliefert. Seine Methode weicht von der von Brunner ab. Er betrachtet das Eisen als wesentlich und setzt schwefelsaures Eisenoxydul den Materialien hinzu. Das Schwefelnatrium bereitet er aus 100 Theilen schwefelsaurem Natron durch Glühen mit 33 Th. Kohlenpulver und setzt ausserdem noch 10 Th. Kalkerdehydrat hinzu, welches er ebenfalls für wesentlich hält. Das Schwefelnatrium wird dann in Wasser aufgelöst, mit Schwefel gesättigt und in einem gusseisernen Gefässe bis zu einem specif. Gewicht von 1,2 verdunstet. 100 Theile von diesem Syrup werden dann mit 25 Th. geschlämmtem Porcellanthon und hierauf mit ½ Th. schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt und völlig zu einem gleichförmigen Gemenge durchgearbeitet. Die Masse wird getrocknet und eine Stunde lang in einem Muffelofen im gelinden Rothglühfeuer geglüht, dann herausgenommen, durch Auskochen von Hepar befreit, wieder in die Muffel gebracht und darin

1) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 257.

bis ¼ Stunden lang geglüht, wodurch sie blau wird. Nach dem Erkalten wird sie zu Pulver rieben und fein abgeschlämmt.

Salze von Metallen. Cyaneisenkalium.

Im Jahresberichte 1843, S. 144, führte ich e Angabe von Liebig an, nach welcher die Kali, stickstoffhaltiger Kohle und Eisenspä- geschmolzene Masse kein Cyaneisen enthalten weil es in dieser Temperatur zersetzt wird, dern dass sie an Alkohol, wenn man sie da- ausgelaugt, Cyankalium abgibt. Diese Angabe von Runge [1]) für unrichtig erklärt. Das ver von einer fabrikmässig zusammengeschmol- en Masse von 400 Pfund Pottasche, 400 Pfund ble und 40 Pfund Eisen wurde auf Filtrirpa- in einem Trichter gelegt und mit Brannt- n ausgelaugt. Dabei gingen zweierlei Lösun- durch, die sich nicht mit einander mischten, schwerere, welche eine Lösung von Pott- e in Wasser war und durch den Branntwein geschieden wurde, und eine leichtere, welche er an Alkohol war, und welche nur sehr ig Cyankalium enthielt. Der mit Branntwein gelaugte Rückstand gab mit heissem Wasser elbe Quantität von Cyaneisenkalium, als nach Rechnung daraus erhalten werden musste.

Schönbein [2]) hat angegeben, das Ozongas einer Lösung von Kaliumeisencyanür eben so ht, wie Chlorgas, absorbirt wird, und das sich dadurch in Kaliumeisencyanid verwan- , welches dann daraus krystallisirt erhalten d. Dieselbe Verbindung wird auch hervorge-

1) Poggend. Ann. LXVI, 95.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 185.

bracht, wenn man gewöhnliches Blutlaugensalz mit Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd behandelt.

Sonderbar genug gibt Boudet[1]) an, dass Kaliumeisencyanid, wenn man es mit freiem Kali vermischt, in umgekehrter Ordnung als ein stark oxydirender Körper wirkt, in Folge der Neigung des Cyans das Eisencyanid zu verlassen, so dass dieses dabei in Cyanür übergeht, und dass, während sich das Kali in Cyankalium verwandelt, Manganoxydul durch den Sauerstoff des Kali's in Mangansuperoxyd übergeht, welches er auf diese Weise krystallisirt bekam, wenn der Versuch im Grossen geschah. Ob das, was Boudet Superoxyd von Mangan genannt hat, dieses wirklich gewesen ist, oder ob es Oxyd-Oxydul war, kann man aus der Angabe nicht beurtheilen.

Aus derselben Ursache entstehen höhere Oxydationsgrade, wenn man die Oxyde von Nickel, Kobalt, Zinn und Blei mit einem Gemisch von Kali und Kaliumeisencyanid behandelt, aber diese erfordern dazu die Beihülfe von Wärme. Eine Lösung von Chromoxyd in Kali veranlasst, wenn man sie mit Kaliumeisencyanid vermischt und dann erhitzt, die Bildung von chromsaurem Kali und Kaliumeisencyanür. Er behauptet, dass man selbst mit Schwefel schwefelsaures Kali erhalte. Die Oxyde von Gold und von Silber verhalten sich anders. Das Metall vereinigt sich mit Cyan zu einem Doppelsalz mit Cyankalium, und das Eisen vereinigt sich mit dem Sauerstoff aus diesen Oxyden, so dass es in Gestalt von Eisenoxydhydrat ausgefällt wird. Niedrigere Säurestufen und

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 439.

deren Salze oxydiren sich zu höheren Säuren auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Kali, indem sich das Kalium mit dem Cyan aus dem zu Cyanür reducirten Eisencyanid vereinigt. Diese Resultate sind sehr merkwürdig.

Schwefelsaures Eisenoxyd.

Barreswil [1]) hat gezeigt, dass schwefelsaures Eisenoxyd, welches in Folge von Erhitzung in die unlösliche Modification übergegangen ist, durch Wasser, dem eine sehr geringe Quantität schwefelsauren Eisenoxyduls zugesetzt worden ist, in die lösliche Modification zurückkehrt, auf ähnliche Weise, wie sublimirtes Chromchlorid durch einen Zusatz von Chromchlorür.

Phosphorsaures Eisenoxyd.

Ueber das cphosphorsaure Eisen sind Untersuchungen angestellt worden von Rammelsberg [2]) und von Wittstein [3]). Die des Letzteren sind insbesondere ausführlich. Im Ganzen stimmen ihre Resultate mit einander überein.

Rammelsberg fand, dass der weisse Niederschlag, welchen cphosphorsaures Natron aus der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul niederschlägt, basisches phosphorsaures Eisenoxydul ist $= \dot{F}e^{3}\dddot{P}$, und dass die Lösung sauer wird. Der Niederschlag wird in der Luft blau und besteht dann aus $2\dot{F}e^{3}\dddot{P} + \ddot{F}e^{3}\dddot{P}^{2} + 24\dot{H}$, worin der Wassergehalt 22,56 Proc. beträgt.

Der weisse Niederschlag, welcher sich beim Vermischen von Eisenoxydsalzen mit phosphorsaurem Natron abscheidet, ist $\ddot{F}e\dddot{P}$, und enthält nach dem Trocknen im luftleeren Raume 4 At.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 431.

2) Poggend. Ann. LXIV, 414.

3) Buchn. Repert. Z. R. XXXIX, 145 und XLI, 32.

oder 19,21 Proc. Wasser. Er verliert sein Wasser beim Glühen und wird dadurch braun. Das wasserhaltige Salz kann als $\ddot{\overline{Fe}}{}^2\dddot{\overline{P}}{}^3 + \ddot{\overline{Fe}}\dot{H}^3 + 9\dot{H}$ angesehen werden. Durch Auflösen desselben in Salzsäure und Wieder-Ausfällen mit kaustischem Ammoniak erhält man einen, dem Eisenoxydhydrat ähnlich aussehenden Niederschlag von schleimiger Beschaffenheit, welcher aus $\ddot{\overline{Fe}}{}^3\dddot{\overline{P}}{}^2 + 16\dot{H}$ besteht. Der Wassergehalt darin beträgt 27,34 Proc. Das Salz kann als $2\ddot{\overline{Fe}}{}^2\dddot{\overline{P}}{}^3 + 5\ddot{\overline{Fe}}\dot{H}^3 + 33\dot{H}$ betrachtet werden.

Wird dieses oder das vorhergehende basische Salz mit Kalilauge gekocht, so zieht diese nur einen Theil von der Phosphorsäure aus, und Rammelsberg gibt die Zusammensetzung des Rückstandes $= \dddot{\overline{P}} + 15\ddot{\overline{Fe}}$ an, worin der Gehalt an Phosphorsäure 5,68 Proc. beträgt.

Wittstein's Untersuchungen sind weit vollständiger ausgeführt worden. Er fand, dass das ausgefällte Oxydulsalz $= \dot{F}e^2\dddot{\overline{P}} + 8\dot{H}$ ist, dass es sich in der Luft zu mehreren verschiedenen Verhältnissen oxydirt, und dass es dabei die Bildung von sehr variirenden Verbindungen zwischen Oxydulsalz und Oxydsalz veranlasst, wobei sich der ursprüngliche Wassergehalt nicht verändert, was in der Wärme gehen kann bis zu $\ddot{\overline{Fe}}{}^3\dddot{\overline{P}}{}^2 + 16\dot{H}$, wenn das Salz vorher eintrocknet. In der blauen Verbindung haben sich 2 At. basisches Oxydulsalz erhalten, und zwei andere sind in $\ddot{\overline{Fe}}{}^3\dddot{\overline{P}}$ übergegangen. Diese Resultate stimmen völlig mit denen von Rammelsberg überein.

Wittstein gibt an, dass, wenn man sicher die blaue Verbindung erhalten will, was ihm nie-

mals durch directe Fällungen der Gemische von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd glücken wollte, am besten auf folgende Weise verfahren wird: Man fällt eine Lösung von 2 Atomgewichten schwefelsaurem Eisenoxydul mit 1 Atomgewicht phosphorsaurem Natron (ebenfalls von Rammelsberg angewandt), filtrirt den Niederschlag sogleich ab und lässt ihn nach dem Abwaschen in der Luft langsam trocken werden. In diesem Falle bleibt eine Portion Oxydulsalz in der filtrirten Flüssigkeit aufgelöst, welche nachher einen weissen Niederschlag bildet, der $\ddot{F}e\ddot{\dot{P}} + 8\dot{H}$ ist, und welcher bei + 100° die Hälfte von seinem Wasser abgibt und $\ddot{F}e\ddot{\dot{P}} + 4\dot{H}$ zurücklässt.

Wendet man zur Fällung 2 Atomgewichte schwefelsaures Eisenoxydul und $1\frac{1}{2}$ Atomgewicht phosphorsaures Natron an, so wird das Eisen nicht vollständig niedergeschlagen, aber der Niederschlag wird in der Luft nicht blau, sondern schmutzig graugrün, und er enthält auf 2 At. basisches Oxydulsalz mehr als 1 At. von dem durch Oxydation gebildeten basischen Oxydsalz. Wittstein hat mehrere davon analysirt und dadurch gezeigt, dass in dem so erhaltenen Niederschlage mehr als 3 At. Eisenoxydul auf 1 At. Phosphorsäure enthalten sind, und dass sich in dem graugrünen Niederschlage ein basisches Eisenoxydsalz $= \ddot{F}e^{2}\ddot{\dot{P}}$ gebildet hat.

Dieses letztere Salz wird erhalten, wenn man $\ddot{F}e\ddot{\dot{P}}$ in Salzsäure auflöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak niederschlägt und damit digerirt, und dann auswäscht. Die Flüssigkeit ent-

hält keine Spur von Eisen, aber, nachdem sie durchgegangen ist, bekommt das Waschwasser bei fortgesetztem Waschen einen Stich in's Gelbe und die Eigenschaft, schwach auf aufgelöstes Eisen zu reagiren. Hat dieses aufgehört, so enthält das Waschwasser doch noch Phosphorsäure aufgelöst, und das Auswaschen muss sehr lange Zeit fortgesetzt werden. Nachdem dieses zuletzt beendigt worden ist, besteht das Salz aus $\ddot{\bar{F}}e^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ $= \ddot{\bar{F}}e^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}^{3} + 4\ddot{\bar{F}}e$.

Den Niederschlag aus schwefelsaurem Eisenoxyd mit phosphorsaürem Natron fand Wittstein ähnlich zusammengesetzt, wie ich oben nach Rammelsberg anführte, aber er enthält lufttrocken 8 At. Wasser. Dagegen gibt er an, dass dieser Niederschlag farblos bleibe, wenn man das Wasser daraus im Glühen austreibe, wenn man nur nicht so viel phosphorsaures Natron angewandt habe, um den ganzen Eisengehalt auszufällen. Als er eine Lösung von 61,5 Gran schwefelsaurem Natron fällte, bekam er einen Niederschlag, welcher aus $\ddot{\bar{F}}e^{4}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}^{3} + 27\dot{\bar{H}} = \ddot{\bar{F}}e^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}^{3} + 2\ddot{\bar{F}}e\dot{\bar{H}}^{3}$ $+ 21\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt war und welcher beim Glühen braun wurde.

Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällte mehr phosphorsaures Natron wiederum die Verbindung $\ddot{\bar{F}}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 8\dot{\bar{H}}$.

In einer Arbeit über die Analyse der Asche haben Fresenius und Will [1]) angegeben, dass phosphorsaures Eisenoxyd, welches durch phosphorsaures Alkali aus einer mit Essigsäure stark

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. L, 379.

mer gemachten Lösung niedergeschlagen wird, ... ntrales phosphorsaures Eisenoxyd sei $= \overline{\overline{Fe}}^2 \dddot{\overline{P}}^3$. Wittstein konnte auf diese Weise nichts an... dres erhalten, als $\overline{\overline{Fe}}\,\dddot{\overline{P}}$, und als er aus einer Lösung von Phosphorsäure mit einer Lösung von ...igsaurem Eisenoxyd einen Theil der Phosphor... ...e ausfällte, so dass diese im Ueberschuss ...b, so erhielt er doch dieselbe Verbindung. ...enn diese dann mit essigsaurem Eisenoxyd di... ...irt wurde, so nahmen 3 At. von dem Nieder... ...läge 1 At. Eisenoxyd daraus auf, wodurch sie ...h in $\overline{\overline{Fe}}^4\dddot{\overline{P}}^3 = \overline{\overline{Fe}}^2\dddot{\overline{P}}^3 + 2\overline{\overline{Fe}}$ verwandelten. Diese ...bindung ist ochergelb und wird im Glühen ...n. Sie ist dieselbe Verbindung, welche di... ...t niedergeschlagen wird, wenn man gleiche ...ngewichte schwefelsaures Eisenoxyd und phos... ...saures Natron vermischt.

Als Wittstein Phosphorsäure und essigsau... Eisenoxyd in dem Verhältnisse vermischte, ...zur Bildung von dem neutralen Salze $= \overline{\overline{Fe}}^2 \dddot{\overline{P}}^3$ ...derlich ist, das Gemisch zur Trockne ver... ...stete und den Rückstand glühete, so bekam ...ine in Wasser unlösliche Verbindung. Aber ...e ist von einer anderen Art; sie ist nämlich ...sphorsaures Eisenoxyd und also nicht mit ...vorhergehenden Verbindung vergleichbar. Es ...e in der That von grossem Interesse gewesen, ...n die Untersuchungen auch auf die Nieder... ...ge ausgedehnt worden wären, welche in Ei... ...lzen durch ^{b}phosphorsaures Natron hervor... ...cht werden.

Die von Rammelsberg analysirte, mit Ka... ...drat behandelte Verbindung enthält, wie Witt-

stein annimmt, ausser Phosphorsäure und Eisenoxyd auch Kali, so dass er glaubt, dass die von Rammelsberg dafür gegebene Formel nicht richtig sei. Auch hat R. nur den Gehalt an Eisenoxyd darin bestimmt und das Fehlende als Phosphorsäure angenommen.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Stein [1]) bereitet kohlensaures Eisenoxydul für pharmaceutische Zwecke auf folgende Weise: 5 Unzen und 3 Drachmen krystallisirtes, oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul werden in ausgekochtem Wasser aufgelöst, die Lösung in eine Flasche gegossen, die man dann mit einer ausgekochten und noch heissen Lösung von 6½ Unze kohlensaurem Natron fällt, verschliesst und in Ruhe stellt, um sich den Niederschlag absetzen zu lassen, welcher schwer zu Boden sinkt. Er wird dann auf die Weise gewaschen, dass man die geklärte Flüssigkeit abhebert und neues ausgekochtes und wieder erkaltetes Wasser aufgiesst, dieses mehrere Male wiederholt, indem der Eintritt der Luft in die Flasche verhindert wird, dann den Niederschlag stark auspresst und in gelinder Wärme in einem Strom von Kohlensäuregas trocknet, welches durch Durchleiten durch Schwefelsäure von Wasser befreit worden ist. Nach dem Trocknen ist er weiss und erhält sich unverändert (?)

Döbereiner [2]) hat zum medicinischen Gebrauch das natürliche und geschlämmte kohlensaure Eisenoxydul vorgeschlagen, welches weit weniger kostbar ist.

---

1) Archiv der Pharm. XLI, 24.
2) Das. XLIII, 11.

v. **Moro**[1]) hat ein auf trocknem Wege gebildetes, krystallisirtes Silicat analysirt, welches sich in der Kanonen-Giesserei zu Wien auf der geschmolzenen Eisenmasse nach dem Erkalten zu Tausenden von grau gefärbten Krystallen abgesetzt hatte, welche auf den Durchgangsflächen bräunlich schwarz waren. Spec. Gew. = 4,03; Härte = 5½ bis 6. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus $\dot{M}n^2\ddot{S}i + 3\dot{F}e^2\ddot{S}i$, in welchem letzten Gliede ein kleiner Theil von dem Eisenoxydul durch Talkerde ersetzt war.

Kieselsaures Eisenoxydul-Manganoxydul.

Damour[2]) hat gezeigt, dass wenn man kaustisches Ammoniak zu einer Flüssigkeit setzt, aus welcher arseniksaures Kupferoxyd niedergeschlagen worden ist, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, arseniksaures Kupferoxyd-Ammoniak daraus in feinen blauen, glänzenden Krystallen anschiesst, welche aus $\dot{C}u\dddot{A}s + 3NH^3 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt sind. Sie erhalten sich zwar in der Luft, aber durch Sonnenlicht werden sie zersetzt, und bei + 300° geben sie Wasser und Ammoniak ab. In noch höherer Temperatur wird die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt, welche sich daraus sublimirt.

Arseniksaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Poggiale[3]) hat gezeigt, dass sich Zinnchlorür mit den Chlorüren der Radicale von Alkalien, und alkalischen Erden vereinigt.

Zinnchlorür-Doppelsalze.

Die Verbindung mit Chlorkalium bildet lange

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LV, 354.
2) L'Institut. Nr. 626. p. 459.
3) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 329.

Nadeln, welche aus $2K\mathrm{Cl} + Sn\mathrm{Cl} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt sind. Die mit Chlorammonium bildet zu Büschel zusammengewachsene Nadeln, die sich nicht in der Luft verändern, aber durch Wasser zersetzt werden. Sie bestehen aus $2Am\mathrm{Cl} + Sn\mathrm{Cl} + 3\dot{H}$.

Die Verbindungen mit Chlorbarium und Chlorstrontium enthalten nur 1 At. von dem elektropositiveren Chlorür, aber 4 At. Wasser, nach der Formel $= Ba\mathrm{Cl} + Sn\mathrm{Cl} + 4\dot{H}$.

Jodblei. Eben so hat er verschiedene Doppelsalze von Jodblei dargestellt, welche vorher nicht bekannt gewesen waren.

Das Doppelsalz mit Jodnatrium schiesst aus den siedend vermischten Lösungen beider Salze beim Erkalten in glänzenden Flittern an. Es ist $Na I + 2Pb I$.

Mit Chlorblei erhält man ein Doppelsalz, wenn man Jodblei bis zur Sättigung in einer heissen Lösung von Salmiak auflöst, aus der es dann beim Erkalten in gelben Nadeln anschiesst, die aus $Pb I + 2Pb\mathrm{Cl}$ bestehen.

Aus der erkalteten Mutterlauge wird durch Verdunsten ein anderes Doppelsalz in weissen, seideglänzenden Vegetationen erhalten. Es bebesteht aus $Am\mathrm{Cl} + Pb I + 2\dot{H}$. Es wird in der Luft gelb und durch die Feuchtigkeit derselben zersetzt, indem sich der Salmiak abscheidet. Auch wird es in Wasser zersetzt.

Kocht man eine Lösung von Jodblei in Wasser mit kohlensaurem Bleioxyd, so lange sich dabei noch Jodblei aus der Lösung abscheidet, so

bleibt ein gelbes in Wasser unlösliches Doppelsalz $= \text{Pb I} + \dot{\text{P}}\text{b}\ddot{\text{C}}$ übrig.

Blaues Jodblei.

Filhol[1]) gibt an, dass wenn man rothes Jodblei (Jahresb. 1845, S. 221) kocht, blaues Jodblei erhalten wird, welches schon vorher bekannt, aber dessen Zusammensetzung noch unbekannt war. Es enthält auf 1 Aequivalent Jod in der Verbindung 1 At. $\dot{\text{P}}\text{b}\ddot{\text{C}}$.

Kieselsaures Bleioxyd mit kieselsaurem Alkali.

Austrich fabricirt in Paris eine Art künstlicher Brillanten, welche in ihrem Glanz und in ihrer Farbenbrechung dem Diamant nahe kommen. Sie bestehen nach Köttig's[2]) Analyse aus 38,8 Kieselerde, 53,0 Bleioxyd und 8,2 Kali und Natron, mit Spuren von Eisen und Thonerde. Dies kommt dem gewöhnlichen, sogenannten Strass in der Zusammensetzung sehr nahe.

Basisches essigsaures Bleioxyd.

Schindler[3]) hat in einer schönen Arbeit über die Verbindungen des Bleioxyds mit Essigsäure gezeigt, dass das basische Salz $= \dot{\text{P}}\text{b}^2\bar{\text{A}}\text{c}$ sowohl wasserfrei als auch mit 2 verschiedenen Wassergehalten dargestellt werden kann. Er löst 100 Theile neutrales Salz in 120 Th. Wasser auf, setzt 60 Th. Bleioxyd hinzu und digerirt in einem verschlossenen Gefässe unter Umschütteln, bis das Oxyd fast aufgelöst worden ist. Die geklärte Lösung wird in einer kohlensäurefreien Atmosphäre verdunstet, wobei sie zuletzt zu einer krystallinischen Masse erstarrt, ähnlich dem essigsauren Kali. Es enthält nun 2 At. oder 6 Proc. Krystallwasser. Dieses Salz schmilzt zwi-

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 382.
2) Das. XXXIV, 458.
3) Archiv d. Pharm. XLI, 133.

schen $+ 60^{\circ}$ und $+ 70^{\circ}$, und trocknet dann ein mit einem Verlust von 2,9 Procent Wasser. Dann enthält es 1 At. Krystallwasser, welches bei $+ 100^{\circ}$ daraus weggeht, so dass wasserfreies Salz geschmolzen und nach dem Erkalten matt weiss und porcellanähnlich zurückbleibt. Löst man es in reinem Alkohol auf, so schiesst es daraus nach dem Verdunsten wasserfrei an.

Kupferchlorid. Neumann [1]) hat das Doppelsalz von Kupferchlorid und Chlorammonium analysirt und hat es nach der Formel $Am\mathrm{Cl} + Cu\mathrm{Cl} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, was 2 At. Wasser mehr ausweist, als Andere darin gefunden haben.

Der grüne Rückstand, welcher ungelöst zurückbleibt, wenn man Kupferchlorid-Ammoniak mit Wasser behandelt, bis dieses daraus nichts mehr aufnimmt, wurde ebenfalls analysirt und nach der Formel $Cu\mathrm{Cl} + 6\dot{C}u + 9\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Es ist ein basischeres Salz, als wir bisher von dem Chlorid gekannt haben.

Kupfercyanür. Böttger [2]) gibt als beste Bereitungsmethode des auflöslichen Kupfercyanür-Kaliums $= 3K\mathrm{Cy} + \mathrm{Cu}\mathrm{Cy}$ die folgende an: Man digerirt sogenannte Kupferasche (ein Gemenge von Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallischem Kupfer) mit einer Lösung von dem nach Liebig's Vorschrift bereiteten Cyankalium bei einer Temperatur, welche $+ 86^{\circ}$ nicht übersteigen darf, 4 Stunden lang, worauf das leicht lösliche Doppelcyanür beim Erkalten daraus anschiesst, wenn die Lösung hinreichend concentrirt war.

---

1) Buchn. Rep. XXXVII, 304.

2) Material. zu Vers. u. s. w. S. 123.

Ueber den zersetzenden Einfluss einer Menge verschiedener Stoffe auf Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid, besonders in Rücksicht auf deren Anwendung in der Heilkunde, wenn sie mit jenen Stoffen gemengt werden, sind Untersuchungen von Riegel [1]), Boullay [2]) und Lepage [3]) angestellt worden, deren Anführung aber hier zu weitläufig werden würde, so dass ich auf die Angaben darüber verweisen muss. *Quecksilbersalze.* Chlorquecksilber.

Krug [4]) hat einige Untersuchungen über den Mercurius praecipitatus albus vorgenommen, welche mit vieler Sorgfalt angestellt zu sein scheinen, und aus denen es sich zeigt, als wäre die Zusammensetzungs-Ansicht, welche im Jahresberichte 1845, S. 228, mitgetheilt wurde, nicht völlig zuverlässig. Krug fand darin keinen Sauerstoff, welchen dagegen sowohl Duflos als auch Riegel angegeben haben. Er fand, dass dieser Körper so wie er nach pharmaceutischen Vorschriften bereitet wird, niemals stets gleich erhalten wird. Wurde er aus einem Gemenge von Sublimat und Salmiak durch Sesquicarbonat von Ammoniumoxyd bei + 20° niedergeschlagen, so enthielt er 73,8 Hg, 17,83 Cl und 8,47 NH^3, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzte sich nachher auf dem Glase ein ähnlich zusammengesetzter Körper in Gestalt einer Kruste ab. Geschah die Fällung mit dem Sesquicarbonat von Mercurius praecipitatus albus.

1) Jahrb. für pract. Pharm. X, 8.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 120.
3) Das. p. 61.
4) Archiv d. Pharm. XLII, 1.

Ammoniumoxyd bei 0°, so enthielt der N
schlag 81,8 Hg, 12,24 Cl und 5,53 NH^3.
entwickelte sich dabei keine Kohlensäure; a
sogleich abfiltrirten Flüssigkeit setzte sich
lig ein schweres weisses Pulver ab, welches
Hg, 22,04 Chlor und 10,76 NH^3 enthielt.
schah die Fällung bei + 22° mit kohlens
Natron, so enthielt der Niederschlag 80,89
12,71 Cl und 5,97 NH^3, und aus der abf
ten Flüssigkeit setzte sich ein schwererer,
geringer Niederschlag ab, welcher eine ähn
Zusammensetzung hatte, wie der nach der
lung mit kohlensaurem Ammoniak bei +
Der bei 0° mit kohlensaurem Natron herv
brachte Niederschlag bestand aus 81,94 Hg, 1
Cl und 5,54 NH^3. Aus der sogleich abfiltri
Flüssigkeit setzte sich ein schweres weisses
ver ab, welches 69,14 Hg, 20,96 Cl und 10
NH^3 gab. Die Niederschläge bei 0°, sowohl
kohlensaurem Ammoniak als auch mit kohlens
rem Natron, waren also fast ganz gleich besch
fen, aber die bei + 20° bis + 22° bereite
verschieden.

Versucht man eine Berechnung der Zusamm
setzung dieser Niederschläge, so bekommt m
für den Niederschlag mit kohlensaurem Amm
niak bei + 20° eine so nahe Uebereinstimmun
als man erwarten kann, mit der Formel (Hg
+ NH^3) + (HgCl + HgNH^2). Für den Ni
derschlag, welcher mit beiden Fällungsmitte
bei 0° erhalten wird, passt sehr nahe die Fo
mel HgCl + HgNH^2, welches die Zusamme
setzung des Kane'schen amidbasischen Queck

silberchlorids ist, und die nachher aus den Flüssigkeiten allmälig sich absetzenden Niederschläge kommen dem von Mitscherlich entdeckten Quecksilberchlorid - Ammoniak = Hg Cl + NH^3 sehr nahe. Die Bildung dieses letzteren erklärt sich aus der Einwirkung der Kohlensäure. Krug löste 1 Th. Salmiak in 120 Th. Wasser auf, mischte 1 Th. amidbasisches Quecksilberchlorid hinzu und leitete Kohlensäuregas hinein, wodurch es sich allmälig vollkommen auflöste, und aus der in gelinde Wärme gestellten Lösung setzte sich eine krystallinische Kruste ab, deren Eigenschaften mit denen der nach dem Filtriren abgesetzten Körper übereinstimmten und die auch eben so zusammengesetzt war. Eine Lösung von Quecksilberchlorid wurde mit zweifach - kohlensaurem Kali vermischt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag entstand in Gestalt eines hochrothen Körpers; aber es blieb sehr viel Quecksilberoxyd in der Lösung zurück, welches auf Zusatz von Salmiak einen krystallinischen Niederschlag = Hg Cl + NH^3 bildete, während das hochrothe Pulver = Hg Cl + 3Hg war, das sich nach dem Uebergiessen mit einer Lösung von Salmiak ebenfalls allmälig in Hg Cl + NH^3 verwandelte.

Diese Versuche sind sehr merkwürdig, und sie weisen aus, dass das Studium des pharmaceutischen Mercurius praecipitatus albus noch nicht als vollendet angesehen werden kann. Ich muss hinzufügen, dass Krug's Analysen hinreichend viele Male mit jedem Praeparat wiederholt worden sind, und dass sie dabei nur gewöhnliche geringe Abweichungen in den Resultaten zeigen.

Lefort [1]) hat verschiedene Quecksilberoxydulsalze untersucht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird in mehreren Verhältnissen basisch erhalten.

1. *Neutrales*, $4\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 11\dot{H}$, wird erhalten, wenn man eins der folgenden Salze in verdünnter Salpetersäure auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet, so wie auch wenn man Salpetersäure von 1,42 specifisch. Gewicht mit ihrer 1 oder 2fachen Volummenge Wassers verdünnt und sie dann in der Kälte mit überschüssigem Quecksilber behandelt, oder noch besser, wenn man sie damit bis zur Hälfte einkocht. Das Salz schiesst dann beim Erkalten in Rhomboëdern daraus an. Es ist farblos und löst sich in Wasser mit einem sehr geringen Rückstande auf. Schmilzt bei + 70° und verliert in der Luft sehr rasch 9 At. Wasser = 7,13 Proc., was noch rascher im luftleeren Raume über Schwefelsäure stattfindet. Was dann zurückbleibt, ist $2\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$. Wie es sich mit den Zahlen 4 At. Salz zu 11 At. Wasser verhält, dürfte nicht so leicht zu entscheiden sein. Wo 9 At. 7,13 Proc. ausmachen, können 0,79 von 1 Proc. freies Wasser und Salpetersäure leicht eingeschlossen sein, und dann reducirt sich die unwahrscheinliche Formel $4\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 11\dot{H}$ zu $2\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 5\dot{H}$.

2. *Halbbasisches*, $(2\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}g) + 5\dot{H}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von zweifachkohlensaurem Kali zu einer Lösung von einem Quecksilberoxydulsalz in Salpetersäure fügt, bis

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 5.

ein Niederschlag entsteht, worauf dann aus der klaren Lösung dieses Salz anschiesst. Es wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure eintrocknet und den Rückstand mit Wasser kocht, worauf es dann beim Erkalten anschiesst. Es bildet geschobene Prismen, welche sich in der Luft wenig verändern.

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul (basisches), $\dot{H}g^2\dddot{N}$ oder $\dot{H}g\dddot{N} + \dot{H}g$, wird erhalten, wenn man 1½ Theil Quecksilber mit 9½ Th. Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht vermischt und in einem Glaskolben erhitzt, bis kein Quecksilber mehr aufgenommen wird. Durch Verdunsten wird dieses Salz rein und in gelben Krystallen erhalten. Dieses Salz bildet sich ausserdem in allen den Fällen, wo Lösungen von Quecksilber in Salpetersäure mit einem Ueberschuss von Quecksilber gekocht werden, bis die Lösung tief gelb geworden ist; aber dabei kann es leicht mit salpetersaurem Oxydulsalz gemengt erhalten werden. Es ist wenig löslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure. Ist diese concentrirt, so treibt sie daraus die salpetrige Säure aus.

Jodsaures Quecksilberoxydul (basisches), $\dot{H}g^2\ddot{\bar{I}}$ oder $\dot{H}g\ddot{\bar{I}} + \dot{H}g$, schlägt sich in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Pulvers nieder, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit jodsaurem Natron oder auch mit freier Jodsäure vermischt.

Kohlensaures Quecksilberoxydul (basisches), $\dot{H}g^2\ddot{C}$ oder $\dot{H}g\ddot{C} + \dot{H}g$, wird erhalten, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine kalt bereitete Lösung

von zweifach-kohlensaurem Kali in Wasser tropft. Man erhält es in Gestalt eines gelbweissen Pulvers, welches mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann über Schwefelsäure ausgetrocknet wird. Es ist wasserfrei, hellgelb, schwärzt sich im Sonnenlicht und wird bei $+ 130^0$ zersetzt, in Kohlensäuregas und in ein Gemenge von Oxyd und Metall. Es wird auch durch siedendes Wasser zersetzt.

Oxalsaures Quecksilberoxydul (basisches), $\dot{\mathrm{Hg}}^2\ddot{\mathrm{C}}$ oder $\dot{\mathrm{Hg}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Hg}}$, ist der Niederschlag, welcher durch Oxalsäure oder durch zweifach-oxalsaures Kali in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorgebracht wird. Es ist wasserfrei, aber es enthält ein wenig Wasser eingeschlossen, welches jedoch bei $+ 100^0$ ausgetrieben werden kann. Zwischen $+ 110^0$ und $+ 120^0$ lässt es sich ruhig zersetzen, aber über $+ 130^0$ detonirt es ziemlich heftig. Im Sonnenlichte wird es zersetzt.

Essigsaures Quecksilberoxydul ist, selbst wenn man es aus salpetersaurem Quecksilberoxydul mit freier Essigsäure niederschlägt, basisch $= \dot{\mathrm{Hg}}\bar{\mathrm{A}}\mathrm{c} + \dot{\mathrm{Hg}}$.

Doppelsalze von beiden Oxyden des Quecksilbers.

Broocks [1]) hat einige Doppelsalze von den beiden Oxyden des Quecksilbers untersucht.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Oxydul (basisches), $\dot{\mathrm{Hg}}^2\ddot{\ddot{\mathrm{N}}} + \dot{\mathrm{Hg}}^4\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$, wird erhalten, wenn man 1 Theil Quecksilber mit $1\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht kocht, bis es sich ganz darin aufgelöst hat, und man die Flüssigkeit dann lange

1) Poggend. Ann. LXVI, 63.

Zeit in einer der Siedhitze nahen Temperatur erhält, wobei das Salz allmälig daraus anschiesst, was schon während des Kochens beginnt. Das angeschossene Salz ist gelb und wird durch gelindes Erhitzen noch gelber, aber beim Erhalten wieder blasser. Es enthält nur Decrepitationswasser und verträgt + 200°. Es schwärzt sich nicht durch Kochen mit Wasser. Die Zusammensetzung des Salzes ist nach der Analyse:

	Gefund.	At.	Berechn.
Quecksilberoxydul	43,55	2	43,57
Quecksilberoxyd	44,76	4	45,22
Salpetersäure	11,23	2	11,21.

Es scheint also ziemlich sicher entschieden zu sein, dass die gelbe Farbe von dem basischen Quecksilberoxydsalze herrührt, und nicht von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul. Lefort's Salz enthält ausserdem 81,5 Proc. Quecksilber, während in dem hier angeführten Salze nicht mehr als 70,0 Proc. gefunden wurden.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Oxydul, $\dot{\mathrm{Hg}}^2\ddot{S} + \dot{\mathrm{Hg}}^4\ddot{S}$, wird durch Digestion des zu Pulver geriebenen salpetersauren Salzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron erhalten. Es ist gelb, unveränderlich in kaltem und siedendem Wasser, und wird durch Salzsäure zersetzt, in Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid und freie Schwefelsäure, welche beiden letzteren sich dabei auflösen.

Phosphorsaures Quecksilberoxyd-Oxydul, $\dot{\mathrm{Hg}}^3\ddot{\ddot{P}} + \dot{\mathrm{Hg}}^6\ddot{\ddot{P}}$, wird auf ähnliche Weise erhalten, indem man das salpetersaure Salz mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron behandelt, dessen

Neigung, mehr Phosphorsäure aufzunehm
doch ein basischeres Salz hervorbringt, u
ches dabei zugleich eine, wiewohl gerin
tion Quecksilberoxyd auszieht, welche a
der Analyse in dem Verhältniss zwisch
beiden Oxyden fehlte, deren Sauerstoffgeh
verhielt = 1:1,9, wodurch also eine
Portion von $\dot{H}g^3\ddot{\bar{P}}$ frei eingemengt erhalten
Brooks hat aus seinen Versuchen keine I
berechnet, aber die Resultate derselben st
ziemlich gut mit der angeführten Formel üb

	Gefund.	At.	Berecl
Quecksilberoxydul	44,25	3	44,11
Quecksilberoxyd	44,94	6	45,80
Phosphorsäure	10,09	2	10,08

Durch Digestion mit ᵇphosphorsaurem N
wird ein noch gelberes Salz erhalten, we
einen Ueberschuss von dem basischen Oxy
enthält, indem sich viel Quecksilberoxydul in
Flüssigkeit auflöst. Diese Verbindung ve
nicht siedendes Wasser, indem sich dadurc
ducirtes Quecksilber abscheidet. Sie wurde
analysirt.

Ein *oxalsaures Doppelsalz* wurde eben
nicht analysirt. Es bildet sich aus dem salp
saurem Salze durch Digestion mit einer Lö
von oxalsaurem Kali in Wasser. Es ist br
roth, frei von Salpetersäure und wird über +
in Wasser zersetzt, indem sich Quecksilber
ducirt.

Saures jodsaures Quecksilberoxyd.

Bei dem im Vorhergehenden, S. 146, an
führten Versuchen über die Hervorbringung

unterjodiger Säure behandelte Koene [1]) auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Jod in Alkohol, und fand, dass sich dabei ein Quecksilberoxydsalz in dem Alkohol auflöste, welches sich nach einer Weile daraus abschied in Gestalt eines weissen amorphen Pulvers, welches sehr wenig in Wasser auflöslich war, sich nicht in Alkohol, aber in kaustischem Ammoniak auflöste, und welches nach seiner Analyse aus $2\ddot{H}g\ddot{I} + \ddot{H}\ddot{I}$ zusammengesetzt war.

Dithionigsaures Goldoxydul-Natron.

Fordos und Gelis [2]) haben eine sehr schöne Arbeit über eine Verbindung von Goldoxydul mit dithioniger Säure mitgetheilt. Man löst 1 Gramm neutrales Goldchlorid in 50 Grm. Wasser auf, und setzt diese Lösung in kleinen Portionen nach einander und unter stetem Umrühren zu einer Lösung von 3 Grm. krystallisirtem dithionigsaurem Natron. Bei jedem Zusatz wird die Flüssigkeit roth, aber sie verliert diese Farbe bald wieder und wird farblos. Dies muss abgewartet werden, ehe ein neuer Zusatz gemacht wird. Darauf wird höchst concentrirter Alkohol von 40° Beaumé hinzugemischt, welcher das Goldsalz aus der Flüssigkeit abscheidet. Die rothe Farbe, welche das Goldsalz beim Zusetzen annimmt, rührt von der Bildung eines braunen Körpers her, welcher, wenn er sich in grösserer Menge bildete, sich einmischen und dann schwer abzuscheiden sein würde. Fordos und Gelis führen darüber an, dass er in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich sei, und dass er goldhaltiger sei als das Salz,

1) Poggend. Ann. LXVI, 302.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 394.

welches bereitet werden soll. Im Uebr
seine Natur nicht untersucht worden.

Der Niederschlag durch Alkohol, v
hauptsächlich aus dem gesuchten Goldsa
stehend, ist doch mit Theilen von den
Lösung zurückbleibenden Stoffen gemengt,
er nur durch Auflösen in Wasser und Wie
fällen mit Alkohol befreit werden kann, v
ihren Versuchen 5 Mal wiederholt werden r
ehe das Salz rein war. Die Reinheit wi
die Weise entdeckt, dass wenn man eine
Probe von dem Salze glüht und das zurü
bende Gold wiegt, dieses constant 37,56 P
beträgt und also nach einer neuen Auflösun
Ausfällung der Goldgehalt darin nicht höh
funden wird.

Das gereinigte Salz ist farblos, leicht l
in Wasser und schiesst daraus in Nadel
Es ist unlöslich in starkem Alkohol, sehr
löslich in wasserhaltigem Alkohol, und h
nen süsslichen Geschmack. Das Salz besteh
$\dot{Au}\dddot{S} + 3\dot{Na}\ddot{S} + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt be
darin 20,31 Proc., und es hält ihn hartnäckig
rück. Bei 100° verliert es nichts, aber zwis
+ 150° und 160° verliert es 1 bis $1\frac{1}{2}$ At.
ser, was es in der Luft sehr rasch wieder
nimmt. Beim stärkeren Erhitzen lässt es m
lisches Gold und schwefelsaures Natron zur
Die Auflösung des Salzes wird nicht durch
dünnte Säuren zersetzt, ausgenommen durch
petersäure, welche mit Entwickelung von St
oxydgas Schwefelsäure hervorbringt und met
sches Gold abscheidet. Schwefelwasserstoff sc
det Schwefelgold ab, aber weder Eisenoxyd

oder Zinnoxydulsalze noch Oxalsäure reduciren das Gold daraus.

Die Alkohollösung, woraus sich dieses Salz niedergeschlagen hat, enthält Chlornatrium und tetrathionsaures Natron. Die Bildung dieses Salzes beruht darauf, dass aus 8 At. $Na\ddot{S}$ + $AuCl^3$ zwei Atome NaS^4O^5, 1 At. ($\dot{A}u\ddot{S}$ + $3Na\ddot{S}$) und 3 At. Chlornatrium entstehen.

Vermischt man eine starke Lösung von dem Doppelsalze mit einer Lösung von Jod in Alkohol, bis sie anfängt sich zu färben, so entsteht kein Niederschlag. Es bildet sich ein lösliches Doppelsalz von Goldjodür in Jodnatrium; ist aber die Lösung verdünnt, so schlägt sich 1 At. Goldjodür mit gelber Farbe nieder, und in der Lösung bleibt 1 At. Jodnatrium und 2 At. tetrathionsaures Natron, gebildet aus 1 At. Doppelsalz und 2 Aequivalenten Jod.

Vermischt man die Auflösung von diesem Salze mit Chlorbarium und darauf mit Alkohol, so wird ein gelatinöser Niederschlag erhalten, der sich etwas in Wasser auflöst, aber mit Alkohol gewaschen werden kann, und in welchem die 3 At. Natron durch Baryterde ersetzt sind, während sich die dithionige Säure und das Goldoxydul darin erhalten haben. Behandelt man ihn mit 3 At. Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaure Baryterde ab, und die Lösung enthält dann $\dot{A}u\ddot{S}$ + $3\dot{H}\ddot{S}$, was ohne Zersetzung der dithionigen Säure im Exsiccator bis zu einem sauren Syrup verdunstet werden kann, der sich nicht in der Luft verändert.

Sonderbar genug findet sich nichts weiter über

diese höchst interessante und ungewöhnli
bindung angegeben.

Die Lösung des hier beschriebenen
salzes in einer grösseren Quantität Wasse
zu den besten Mitteln, um die Zeichn
Photographien zu verstärken.

Iridium-Chloride.

Claus gibt an[1]), dass die Ursache,
eine verdünnte Lösung von einem Iridium
salz grün wird, wenn man sie mit kaus
Alkali vermischt, in der Verwandlung des
zu Iridiumsesquichlorür liegt, dadurch, d
2 Ir Cl^2 ein Aequivalent Chlor abgeht, v
Chlorkalium und ein Kalisalz von einer de
restufen des Chlors hervorbringt. Wird d
sung dabei erwärmt, so zersetzt sich das S
chlorür unter Abscheidung von Sesquioxydu
dem jedoch ein Theil in dem Ueberschus
Alkali mit grüner Farbe aufgelöst bleibt.
man aber die Lösung lange Zeit beim Zutri
Luft digeriren, so wird sie blau, gleich wie
das gefällte Oxyd, und dieses ist dann Ox
drat = Ir Ḣ. Dass sich dieses so verhält, er
man daraus, dass wenn die grüne mit Kal
mischte Flüssigkeit über Quecksilber mit S
stoffgas in Berührung gebracht wird, das Q
silber steigt, in Folge der Absorption von S
stoffgas, in dem Maasse, als die Flüssigkeit
wird.

Reibt man feines Pulver von Kalium-Iridi
chlorid mit einer nicht gar zu starken Kalil
mit dem Finger in einem Mörser, so färbt
die Masse sogleich grün, und sie ist dann

1) Privatim mitgetheilt.

Gemenge von ein wenigem weissgrünem Sesquioxydul mit feinen olivengrünen Krystallen von Kalium-Iridium-Sesquichlorür, welches 6 At. Krystallwasser enthält = $3K\,Cl + Ir\,Cl^3 + 6\dot{H}$. Dieses Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, wird nicht gefällt, wenn man es mit kaustischem Kali vermischt, aber die Flüssigkeit wird beim Erhitzen farblos. Beim fortgesetzten Digeriren absorbirt die Flüssigkeit Sauerstoff, wodurch sie sich blau färbt und reichlich Oxydhydrat abscheidet. Löst man Kalium-Iridiumchlorid in Wasser auf und versetzt die Lösung mit kaustischem Kali, so verwandelt sich das Salz, wie angeführt worden ist, in das Sesquichlorür-Doppelsalz; erhitzt man sie dann, bis sie farblos geworden ist, so bildet sie eine Lösung von Chlorkalium und von einer Verbindung des Sesquioxyduls mit Kali in Wasser. Tropft man nun Salzsäure hinein, so erhält man einen weissgrünen Niederschlag, welcher wahrscheinlich das Sesquioxydulhydrat ist, und welcher, auf einem Filtrum gesammelt, rasch Sauerstoffgas aus der Luft absorbirt und sich in blaues Oxydhydrat verwandelt. Diese Veränderungen des Iridiumchlorids durch Alkali in Sesquichlorür, und die leichte Verwandlung des Sesquioxyduls auf Kosten der Luft in Oxyd, sind ganz neue Beobachtungen. Claus erklärt daraus die Wirkung des Kalkhydrats bei der Scheidung des Iridiums von Platin, wobei sich also das Iridiumchlorid in Sesquichlorür verwandelt, welches von dem Kalk in der Kälte nicht zersetzt werden kann, sondern in der Lösung zurückbleibt.

Claus hat gegen mich die Vermuthung geäussert, dass das, was ich als braunes Kalium- und

Natrium-Iridiumsesquichlorür beschrieben hätte, nichts anderes gewesen sei, als Doppelsalze von Ruthensesquichlorür. Ich habe jedoch schon im vorigen Jahresberichte angeführt, dass sich dieses nicht so verhält, und dass sowohl Osmium als auch Iridium den Verbindungen alle dieselben Farbenwechsel ertheilen, wie Ruthenium.

Das weisse schwefligsaure Salz, welches aus einem mit schwefliger Säure versetzten Kalium-Iridiumsesquichlorid abgeschieden wird, soll nach Claus eine Verbindung von Chlorkalium und schwefligsaurem Iridiumoxyd sein $= 2K\text{Cl} + \ddot{I}r\,\ddot{S}^2$.

Ich habe dieses Salz im Glühen geschmolzen, ohne dass es sich dabei zersetzte. Ich habe es darauf mit kohlensaurem Natron geschmolzen, aber auch dann wurde es nicht zersetzt, sondern es blieb ungelöst zurück, wenn das Alkali daraus in Wasser aufgelöst wurde. Das Alkali gab beim Sättigen mit Salpetersäure nur eine Opalisirung.

Platinchlorür-Ammoniak. Peyrone [1]) hat neue isomerische Modificationen von Platinchlorür-Ammoniak entdeckt. Er erhitzte eine Lösung von Platinchlorür bis zum Sieden und setzte kohlensaures Ammoniak in kleinen Portionen nach einander hinzu. Beim Erkalten schossen dann granatrothe, octaëdrische Krystalle daraus an, welche in kaltem Wasser ganz unlöslich waren und sich durch siedendes zersetzten. Ihre Zusammensetzung war $= \text{Pt}\text{Cl} + NH^5$. Diese konnten nicht wieder hervorgebracht werden.

Aber als er eine siedende, verdünnte Lösung von Platinchlorür mit ein wenig kohlensaurem Am-

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LV, 205.

moniak vermischte, so erhielt er, wiewohl in geringer Menge, beim Erkalten stets feine rothe Schuppen, welche in kaltem Wasser nicht unlöslich waren, die sich aber in viel grösserer Menge in siedendem Wasser auflösten, ohne dadurch zersetzt zu werden, und welche eine ähnliche Zusammensetzung hatten.

Noch ein anderes Salz bekam er aus der Mutterlauge von dem nach seiner Methode bereiteten gelben löslichen Platinchlorür-Ammoniak (Jahresb. 1846, S. 243), indem er sie mit Ammoniak vermischte, dann kochte, bis der Ueberschuss von Ammoniak davon abgedunstet war, und nun mehr Platinchlorür hinzusetzte. Dabei zeigte sich keine Spur von der grünen Verbindung, sondern die Flüssigkeit behielt ihre Farbe, und setzte beim Erkalten gelbrothe, kleine Quadratoctaëder ab, welche $PtCl + NH^3$ waren. Sie lösten sich sehr unbedeutend in kaltem, aber vollständig in siedendem Wasser auf, und setzten sich daraus wieder in Krystallen ab, gruppirt wie die Blätter von Farrnkraut. Die Farbe variirte zwischen roth, orange, gelb und gelbgrün, bis ins Olivengrüne. Von kaustischem Ammoniak wurden sie klar und ohne Farbe aufgelöst.

Ueber verschiedene Verhältnisse der Salze vom Chromoxyd sind Untersuchungen von Peligot[1]), Pelouze[2]) und von Loewel[3]) angestellt worden. Chromoxydsalze.

Peligot hat gezeigt, dass wenn man versucht,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 239.

2) Daselbst p. 244.

3) Das. XV, 47. — Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 321. 401.

das neutrale grüne Chromchlorür mit salpetersaurem Silberoxyd auszufällen, nur ⅔ von dem Chlor als Chlorsilber ausgefällt werden, dass aber dagegen, wenn man das Chromchlorid in der blauen Modification hat, der ganze Chlorgehalt daraus als Chlorsilber niedergeschlagen wird.

Diese Versuche hängen mit der grossen Neigung der Chromoxydsalze zusammen, lösliche Doppelsalze zu bilden; wir haben dafür schon bereits bekannte Beispiele in den Umständen, dass aus oxalsaurem Chromoxyd die Säure nicht völlig durch Kalksalze ausgefällt wird, dass das grüne Chromchlorid das Chromcyanid wieder auflöst, und dieses nicht eher anfängt niederzufallen, als bis sich eine bedeutende Portion davon aufgelöst hat, u. s. w. Diese Versuche lassen sich dann so erklären, dass salpetersaures Silberoxyd von den 3 Atomen Chromchlorid 2 Atome zersetzt, und dass das dritte mit dem Chlorsilber die lösliche Verbindung = Ag €l + €r €l³ bildet, die nicht zersetzt wird. Die blaue Modification scheint dagegen keine Neigung zu haben, ein solches Doppelsalz zu bilden.

Ich habe gefunden, dass wenn man chromsaures Bleioxyd mit Salpetersäure und Alkohol zersetzt und damit bis zur Trockne verdunstet, um den Ueberschuss an Säure wegzudunsten, man durch Behandlung des Rückstandes mit starkem Alkohol eine blaue, sehr bleihaltige Lösung bekommt, aus welcher ein Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol, in kleinen Portionen nach einander zugetropft, eine Menge schwefelsaures Bleioxyd niederschlägt. Hier hat sich also ein in Alkohol lösliches Doppelsalz gebildet, welches von der Schwefelsäure zersetzt wird.

Loewel hat Peligot's Erfahrung bestätigt und sie ausserdem auf die beiden Modificationen von schwefelsaurem Chromoxyd ausgedehnt. Er fand, dass die Schwefelsäure vollständig aus der blauen durch Chlorbarium niedergeschlagen wird, aber nur theilweise aus der grünen, welche dann ein so beschaffenes Doppelsalz bildet. Er fand jedoch, dass sich diese Doppelsalze durch Kochen trüben und zersetzen.

Pelouze hat gezeigt, dass das sublimirte Chromchlorid, welches sich in der unlöslichen Modification befindet, durch lange fortgesetztes Kochen vollständig aufgelöst werden kann, wie auch schon H. Rose dargelegt hat. Es lässt sich sehr rasch in warmem Wasser auflösen, wenn man zu diesem nur eine geringe Quantität Zinnchlorür mischt, z. B. 5 Milligrammen zu 1 Gramm von dem Chlorid; in wenig Stunden hat dann die Lösung stattgefunden, wiewohl nicht mit der überraschenden Schnelligkeit, welche Chromchlorür hervorbringt. Selbst Eisenchlorür trägt zu dieser Auflösung bei, wiewohl weniger rasch, als das Zinnchlorür.

Loewel hat viele umständliche und, wie es scheinen will, sehr sorgfältig ausgeführte Versuche über die Salze des Chromoxyds in beiden Modificationen mitgetheilt. Der grössere Theil seiner Resultate ist jedoch schon früher in den letzteren Jahren erhalten, und daher schon in den vorhergehenden Jahresberichten angeführt worden.

Er hat eine leichte Bereitungsmethode des schwefelsauren Salzes in der blauen Modification angegeben. Man löst 50 Grammen trocknes Chromoxydhydrat in 125 Gr. concentrirter Salpetersäure, die mit 120 Grammen Wasser verdünnt worden

ist, auf, kocht die Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang und lässt sie dann erkalten. Durch das Kochen ist sie blau geworden. Dann vermischt man sie mit einem ebenfalls erkalteten Gemisch von 75 Grm. Schwefelsäure und 150 Grm. Wasser, schüttelt gut durch und setzt unter fleissigem Umschütteln 1200 Grm. Spiritus vini hinzu, wodurch das blaue schwefelsaure Salz in Gestalt von Krystallschuppen abgeschieden wird, welche die ganze Flüssigkeit anfüllen. Nach ein Paar Stunden wird das Salz auf ein Filtrum genommen und daraus die freie Säure mit Spiritus ausgewaschen. Man erhält auf diese Weise 60 bis 70 Grammen schwefelsaures Salz.

Er hat gezeigt, dass salpetersaures Chromoxyd sogleich durch Kochen aus der grünen in die blaue Modification verwandelt wird.

Er hat ferner dargelegt, dass die rothen Lösungen in kaustischem Ammoniak basische Salze in der blauen Modification sind, aufgelöst in dem Ammoniak, von denen sich das blaue basische Chlorid insbesondere gut gegen den Uebergang in die grüne Modification erhält.

Chromoxydhydrat hat bekanntlich dieselbe Eigenschaft wie Beryllerde, sich in concentrirtem kaustischen Kali zu einer grünen Flüssigkeit aufzulösen, welche nach dem Verdünnen durch Kochen das Chromoxyd verliert.

Loewel hat bei seinen Versuchen eine Menge von theoretischen Betrachtungen aufgestellt, welche nicht dazu beigetragen haben, der Redaction seiner Arbeit eine besondere Klarheit zu geben.

Doppelsalze von Antimonchlorid.

Poggiale[1]) hat Doppelsalze von Antimonchlorid studirt.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 328.

Mit *Chlorkalium*. Wird Chlorantimon in einer starken Lösung von Chlorkalium aufgelöst, so lange sie noch etwas aufnimmt, und die Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet, so schiesst daraus ein blättriges Salz an $= 3KCl + SbCl^5$. Es zerfliesst in der Luft und wird durch Wasser zersetzt. Aus der Mutterlauge schiesst beim freiwilligen Verdunsten das schon früher bekannte Salz $= 2KCl + SbCl^5$ in Würfeln an.

Mit *Chlornatrium* wird ein blättriges Salz $= 3NaCl + SbCl^5$ erhalten.

Mit *Chlorammonium* wird auf ähnliche Weise zuerst ein Salz in rechtwinkligen Prismen $= 3AmCl + SbCl^5$ und darauf aus der Mutterlauge das schon früher bekannte erhalten.

Mit *Chlorbarium* in concentrirter Lösung erhält man, wenn das Chlorid darin aufgelöst wird, durch Verdunsten sternförmig gruppirte Nadeln $= 2BaCl + SbCl^5 + 5\dot{H}$.

Chlorstrontium, Chlorcalcium und Chlormagnesium verhalten sich eben so.

Chemische Analyse.

Graham[1]) schlägt zur Analyse der atmosphärischen Luft vor, eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak mit schwefliger Säure zu fällen, wodurch ein braunes Oxydulsalz niedergeschlagen wird, und dieses zu sammeln und in kaustischem Ammoniak aufzulösen. Diese Lösung absorbirt Sauerstoff mit besonderer Begierde und gibt gleichförmige Resultate.

Lassaigne[2]) empfiehlt anstatt dessen ein Gemenge von kaustischem Ammoniak mit Kupfer-

---

1) Chem. Gaz. Nr. 77. p. 23.

2) Journ. de Ch. med. 1845. 644.

drehspänen, welches mit der Luft geschüttelt wird. Das erstere ist ohne Zweifel sehr vorzuziehen. Beide haben den Uebelstand, dass sie das Stickgas mit Ammoniakdämpfen gemengt übrig lassen, welche besonders weggenommen werden müssen, ehe das Gas gemessen wird.

Lassaigne [1]) hat ausserdem auch ein Gemenge von schwefelsaurem Manganoxydul mit kaustischem Kali empfohlen. Dies scheint sehr vorzuziehen zu sein, wenn die Operation damit auch langsamer geschieht. Man kann es auch anwenden, um grössere Mengen von reinem Stickgas aus atmosphärischer Luft zu bereiten.

Quantitative Bestimmung von Ammoniak und Wasser, welche gleichzeitig erhalten werden.

Forbes [2]) hat zur Bestimmung von Wasser und Ammoniak, wenn sie sich gleichzeitig entwickeln, versucht, sie in zwei gewogene und mit einander verbundene Röhren zu leiten, von denen die erste ein Gemenge von festem Kalihydrat und ungelöschtem Kalk und die zweite grobes Pulver von schwefelsaurem Kupferoxyd enthält. Das Wasser wird in der ersteren absorbirt und das Ammoniak daraus in die zweite getrieben, worin es von dem Kupfersalze absorbirt wird. Die Wägung der Röhren gibt die Quantitäten von beiden an. Forbes wendet diese Methode hauptsächlich für die Analysen des Guano an.

Schweflige Säure in Salzsäure.

Heintz [3]) hat eine Entdeckungsmethode der schwefligen Säure in Salzsäure angegeben, in Fällen, wo die Quantität der ersteren zu gering ist, um beim Erhitzen mit Zinnchlorür einen Niederschlag von Schwefelzinn zu geben. In einem sol-

1) Daselbst S. 575.
2) Chem. Gaz. Nr. 74. p. 475.
3) Poggend. Ann. LXVI, 160.

chen Fall wird die Flüssigkeit beim Erhitzen gelb, ber sie gibt keinen Niederschlag. Man setzt dann n wenig schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, worch Schwefelkupfer niedergeschlagen wird. Diese ösung gibt also geringere Mengen von schwefer Säure an, als die gewöhnliche; inzwischen fte ihre Anwendbarkeit doch nicht mit der verchen werden können, welche Fordos und Ge- (Jahresb. 1845, S. 252.) angegeben haben, durch welche zugleich die Quantität der schwefn Säure bestimmt werden kann.

Entdeckung von Schwefel in Mineralien.

Wenn Schwefel in Mineralien als Schwefel, d nicht als Schwefelsäure, vorkommt, z. B. im lvin, Hauyn, Lazurstein, so lässt sich dieses dem Löthrohre nach der gewöhnlichen Probe decken, durch Schmelzen mit kohlensaurem tron auf Kohle. Aber Schwefelsäure gibt diee Reaction. v. Kobell[1]) hat gezeigt, dass n sie doch unterscheiden kann, wenn man die pulverisirte Probe mit ein wenig Kalihydrat im tinlöffel schmilzt, die Masse dann in wenig Wasauflöst und blankes Silber hineinstellt, welches in anläuft, wenn das Mineral Schwefel enthielt.

Abscheidung der Phosphorsäure.

Ich erinnere hier an die schon S. 231 mitgeilten Angaben von Fresenius, nach welchen sicherste Methode zu einer genauen Abscheig der Phosphorsäure darin besteht, dass man in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniakerde niederschlägt, und dieses Salz mit einem Ammoniak vermischten Wasser auswäscht.

Wenn die Phosphorsäure mit solchen Metallen rbunden vorkommt, welche ähnliche Nieder-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 308.

schläge wie die Talkerde geben, z. B. Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink, so hat v. Kobell[1]) eine Methode angegeben, nach welcher die Phosphorsäure sicher aus der Lösung abgeschieden wird, ohne etwas von diesen Metallen mit niederzureissen, ausgenommen Eisen. Sie besteht darin, dass man die Lösung in Salzsäure mit einer hinreichenden Quantität von Eisenchlorid vermischt und das Eisenoxyd mit kohlensaurem Baryt daraus niederschlägt, wobei die Phosphorsäure vollständig mit dem Eisenoxyd ausgefällt, und nichts von den übrigen Metallen mit niedergeschlagen wird. Bei der Analyse von eisenfreien phosphorsauren Verbindungen braucht man dann nur, wenn die Quantität des aufgelösten Eisenoxyds vorher bestimmt worden ist, den gelinde geglüheten Niederschlag zu wiegen, und nachher daraus mit Schwefelsäure die Baryterde abzuscheiden, die dann als kohlensäure Baryterde abgerechnet wird. Aus den Verbindungen, bei denen sich dieses eignet, zieht man zuerst den grössten Theil der Phosphorsäure mit Kalilauge aus, worauf man das Ungelöste auf die angeführte Weise behandelt, wodurch man den Vortheil gewinnt, dass man einen weniger voluminösen Eisenniederschlag zum Auswaschen bekommt. v. Kobell bemerkt, dass wenn nur so viel Eisenchlorid hinzukommt, dass sich das phosphorsaure Eisenoxyd durch den kohlensauren Baryt weiss niederschlägt, man sich nicht darauf verlassen kann, dass alle Phosphorsäure niedergeschlagen worden ist, so dass dann mehr Eisenchlorid zugesetzt werden muss.

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 301. 305.

v. Kobell bemerkt, dass alles dieses auch gilt wenn die Säure Arseniksäure ist.

Kommt, wie dieses in Mineralien häufig der Fall ist, auch Fluor vor, so schlägt sich bei der vorhergehenden Probe auch basisches Eisenfluorid mit dem Eisenoxyd nieder, so dass keine Fluorverbindung in der Flüssigkeit zurückbleibt. Phosphorsäure mit Fluor.

Ist Borsäure in einer solchen Verbindung enthalten, so bleibt sie bei dieser Probe in der Flüssigkeit aufgelöst, ohne dass etwas davon in den Niederschlag übergeht. Phosphorsäure, Fluor und Borsäure.

(In den Fällen, wo der Eisen-Niederschlag Fluor und Phosphorsäure enthält, wäre es der Mühe werth zu versuchen, ob nicht das Eisenfluorür aus dem Niederschlage abgeschieden werden kann, wenn man ihn mit Schwefelwasserstoff behandelt. Eisenfluorür ist in Wasser auflöslich, obwohl nicht sehr leicht, und es dürfte dann vielleicht in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Ob dieses phosphorsaures Eisenoxydul mitfolgt, müssen Versuche ausweisen.)

Koene [1]) hat folgende Methode angegeben, um in einem Gemenge von Salzsäure und Chlor dieselben zu scheiden. Sie gründet sich darauf, dass Salzsäure schwefelsaures Kali zersetzt in Chlorkalium und in saures schwefelsaures Kali. Man setzt daher schwefelsaures Kali in der Flüssigkeit zu, lässt dann das Chlor im Dunkeln davon abdunsten, worauf die Salzsäure noch zurück ist und durch Silbersalz ausgefällt werden kann. Scheidung des Chlors von Salzsäure.

Eberth [2]) hat eine einfache Methode angegeben Wiedergewinnung von Jod aus Chlorjod.

1) Poggend. Ann. LXIV, 404.

2) Buchn. Rep. Z. R. XXXVIII, 391.

ben, um Jod aus Chlorjod abzuscheiden, welche, nachdem das Jod so bedeutend im Preise gestiegen ist, einige Wichtigkeit hat, da das Chlorjod so viel in der Photographie angewandt wird und dabei jodreiche, nicht mehr anwendbare Flüssigkeiten erhalten werden. Man setzt eine solche Flüssigkeit zu einer starken Lösung von kohlensaurem Kali, wodurch sich Chlorkalium und unterchlorige Säure bilden, welche aufgelöst bleiben, während das Jod in Schuppen daraus niederfällt. Ein wenig davon bleibt aufgelöst und kann durch Kochen aus der Flüssigkeit abdestillirt werden.

Reaction auf Jod auf trocknem Wege.

Pasquale la Cava[1]) hat eine Methode angegeben, um Jod auf trocknem Wege zu entdecken, welche viel sicherer und empfindlicher sein soll, als die auf nassem Wege mit Stärke. Er vermischt die Masse, in welcher man einen Gehalt an Jod vermuthet, mit ein wenig in der Luft zerfallenem Kalk und trocknet das Gemenge gut aus. (Bequemer wäre hier wohl ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und ungelöschtem Kalk, welches kein Wasser enthält). Von einer völligen Abwesenheit des Wassers hängt das Resultat der Probe ab. Die Masse wird dann höchst genau mit ein wenig Quecksilberchlorid vermischt, in eine an einem Ende zugeblasene Röhre geschüttet, und diese ein Stück von der Masse entfernt vor einer Lampe ausgezogen, so dass sie ein feines Rohr bildet. Wird nun die Masse bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich Quecksilberjodid, welches sich in das feine Rohr sublimirt, worin es dann leicht durch seine, häufig zuerst gelbe, aber nachher

1) Il Metamorfico, giornale di fisica, farmacia etc. II, 1.

rothe Farbe entdeckt werden kann. Der Kalk zersetzt das Quecksilberchlorid, aber nicht das Jodid, welches sich sublimirt. Auf diese Weise hat er sichtbar Quecksilberjodid aus dem Rückstande von eingekochtem Quellwasser erhalten, worin mit der Stärkeprobe keine Spur von Jod entdeckt werden konnte. Bei solchen Wassern, welche einen zerfliesslichen Rückstand geben, weil Chlorcalcium und Chlormagnesium darin enthalten ist, fällt er zuerst diese Erden mit kohlensaurem Alkali aus, um den Rückstand völlig austrocknen zu können. Bei einer zu starken Hitze erhält man zuletzt ein wenig metallisches Quecksilber sublimirt. Aber dieses condensirt sich näher an der Masse als das Quecksilberjodid.

Pottaschen-Prüfung.

O. Henry[1]) empfiehlt als eine gute Prüfung der Pottasche, dass man sie glüht, wiegt, in Wasser auflöst, die Lösung filtrirt, dann misst, ein bestimmtes Maass davon abnimmt, dieses mit Essigsäure sättigt, bis zur Trockne verdunstet, in Alkohol auflöst und in diese Lösung eine Lösung von überchlorsaurem Natron tropft, so lange noch überchlorsaures Kali dadurch niedergeschlagen wird. Hat man bestimmt, wie viel von dem Natronsalz in einem bestimmten Volum von der Alkohollösung enthalten ist, so braucht man nur zu bestimmen, wie gross das Volum ist, welches von diesem Salz erfordert wird, bis sich keine Trübung mehr zeigt. Man sollte vermuthen, dass das überchlorsaure Natron diese Methode theuer mache; aber dies ist nicht der Fall. Er zersetzt überchlorsaures Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure,

1) Journ. de Pharm. et de Phys. VII, 214.

filtrirt die Säure, übersättigt sie schwach mit Natron, verdunstet bis zur Syrupdicke und löst den Syrup in Alkohol.

Soda-Prüfung.

Buchner[1]) hat Fremy's Prüfung auf Natron in Auflösungen durch antimonsaures Kali einer neuen Prüfung unterworfen, wobei sie sich als zuverlässig herausstellte. Es kommt nur darauf an, dass man das antimonsaure Kali in seiner richtigen Modification hat.

Wittstein[2]) verwirft diese Prüfungen als zu kostbar. Er sättigt die beiden Basen mit Schwefelsäure, zersetzt das neutrale Salz mit Chlorbarium und berechnet aus dem Schwefelsäuregehalt nach einer bestimmten Formel, wie viel Kali und wie viel Natron darin enthalten ist. Alles dieses ist leichter gesagt als gut zu machen. Das erste Postulat besteht darin, dass man beide Basen frei von eingemengten Salzen erhält, und wäre, wenn die Prüfung bei einer Mineral- oder Wasser-Analyse angewandt wird, zufällig ein wenig Lithion vorhanden, so erhält man für jeden Milligramm Lithion etwas über 4 Milligrm. Kali zu wenig und in demselben Verhältnisse das Natron zu viel.

Reaction auf Mangan auf nassem Wege.

Crum[3]) hat folgende Reaction auf Mangan angegeben: Man löst die Probe in Salpetersäure im Ueberschuss auf, setzt Bleisuperoxyd hinzu und schüttelt wohl um. Wenn sich dann das Superoxyd wieder abgesetzt hat, so hat man eine purpurrothe Lösung von Uebermangansäure in Salpetersäure. Auf diese Weise können die geringsten

1) Buchn. Rep. Z. R. XXXVI, 344.

2) Das. S. 351.

3) Ann. d. Chem. und Pharm. LV, 219.

Quantitäten von Mangan in Kalkspäthen, Pflanzenaschen u. s. w. entdeckt werden.

Cloez [1]) gibt folgende Methode an, um Manganoxyd von Kobaltoxyd zu scheiden. Man digerirt das gemengte Hydrat mit einer Lösung von Schwefelcalcium, die mit Schwefel gesättigt worden ist = CaS^5, wodurch man Schwefelkobalt in der Flüssigkeit aufgelöst bekommt, während kobaltfreies Schwefelmangan unaufgelöst bleibt. Scheidung des Mangans von Kobalt.

Levol [2]) hat die Trennung von Zinn und Antimon durch Salzsäure auf die Weise vereinfacht, dass er die Legierung im ausgeplatteten Zustande einige Minuten lang mit Salzsäure kocht, dann unter fortgesetztem Kochen eine im Sieden gesättigte Lösung von chlorsaurem Kali in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt, bis das Metall aufgelöst ist. In die Lösung wird ein Streifen von destillirtem Zink gestellt, welches die Metalle als ein lockeres Gemenge ausfällt. Das Zink wird dann herausgezogen, das gefällte Metall völlig davon abgespült und, ohne die Flüssigkeit abzugiessen, das Zinn daraus durch hinzugesetzte Salzsäure aufgelöst, was leicht geschieht, während das Antimon zurückbleibt und gesammelt wird. Das Zinn wird aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Scheidung von Antimon und Zinn.

Elsner [3]) hat diese Methode geprüft und dabei gefunden, dass sie keinesweges scharfe Resultate gibt, weil das Antimon gleichzeitig mit dem Zinn in der Salzsäure aufgelöst wird, was auch statt-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 157.
2) Ann. de Ph. et de Phys. XIII, 125.
3) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 313.

findet, wenn man Antimon allein durch Zink niederschlägt und es dann mit Salzsäure kocht. Schwefelwasserstoff schlägt Schwefelantimon aus der verdünnten Lösung nieder.

Analyse der Mineralien mit Fluor.

Fellenberg[1]) empfiehlt als zuverlässige Analysir-Methode für kieselsäurehaltige Mineralien, welche sich nicht auf nassem Wege durch Fluorwasserstoffsäure oder auf trocknem Wege durch kohlensaures Alkali zersetzen lassen, dass man sie mit saurem schwefelsauren Kali bis zum glühenden Fluss schmilzt und dabei $1\frac{1}{2}$ bis 3 Mal so viel, als das Mineral wiegt, wasserfreies Pulver von Fluornatrium in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt, bis sich beim Umrühren mit einem Platindraht kein Gas von Kieselsuperfluorid mehr entwickelt. Er hält dies für die beste Methode, Zirkone zu analysiren und kieselfreie Zirkonerde zu bereiten.

Unterscheidung der Flecke von Arsenik und von Antimon bei der Marsh'schen Probe.

Lassaigne[2]) gibt folgende Methode an, um Flecken von Antimon von Flecken von Arsenik bei der Marsh'schen Probe zu unterscheiden: Man macht die Flecke auf eine Porzellanschaale und legt diese, mit den Flecken nach Innen, über ein Glas, worin sich einige kleine Krystalle von Jod befinden. In einer Temperatur von 12° bis 15° bildet sich dann ein wenig Jodgas in dem Glase, welches allmälig absorbirt wird und die Flecke färbt. Die Arsenikflecke werden gelbbraun, und in der Luft zuerst citronengelb und darauf in gelinder Wärme farblos. Die Antimonflecke werden

1) Bibl. univ. de Genève. LVI., 357.
2) L'Institut. Nr. 624. p. 441.

tief carmelitergelb und darauf in der Luft orangegelb, welche Farbe sie dann behalten.

Danger und Flandin [1]) geben folgende Methode an, um Quecksilber bei medicolegalen Untersuchungen zu erkennen: Man nimmt von dem Leichnam, bei dem man eine Quecksilbervergiftung vermuthet, am besten von der Leber, und vermischt dies mit $\frac{1}{8}$ oder mit der Hälfte des Gewichts concentrirter Schwefelsäure, womit es bei oder nahe bei + 100° erhalten wird, bis es sich darin aufgelöst hat, worauf 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden hingehen, und lässt nun die Flüssigkeit erkalten. Diese vermischt man in freier Luft oder in einem guten Zuge mit gehörig gesättigter unterchlorigsaurer Kalkerde, die man mit einem Glasstabe hineinrührt, und in dem Maasse, wie sich die Masse verdickt und anfängt weiss zu werden, setzt man von Zeit zu Zeit ein wenig Wasser hinzu. Mit diesen Zusätzen wird fortgefahren, bis eine kleine Probe von der Masse beim Filtriren eine farblose Flüssigkeit gibt. Gewöhnlich ist dazu eben so viel Chlorkalk erforderlich, als Schwefelsäure.

Gerichtliche Analyse. Entdeckung von Quecksilber.

Man durchfeuchtet die Masse zuerst mit wasserfreiem Alkohol und behandelt sie dann mit Wasser, welches abfiltrirt wird, worauf man das Ungelöste mehrere Male mit Wasser nachwäscht. Aus der durchgegangenen Flüssigkeit wird das Quecksilber auf Gold als elektronegativen Leiter des elektrischen Stroms niedergeschlagen und darauf von dem Golde abdestillirt.

Diese Probe hat denselben Fehler, wie die

---

1) Journ. de Ch. med. 1845. p. 244.

meisten, welche für Quecksilber angegeben worden sind, dass sie nämlich einerlei Resultat gibt, mag der Thierstoff das unschuldige Chlorür oder das giftige Chlorid enthalten.

Analyse der Asche.

Mitscherlich [1]) hat auf die Fehler aufmerksam gemacht, welche bei Untersuchungen begangen werden können, wenn man die unorganischen Körper bestimmen will, welche in organischen Stoffen enthalten sind, und welche nach deren Verbrennung die Asche davon bilden. Er hat dieses durch eine Untersuchung der Asche von Hefe und vom Getreide dargestellt. Diese Asche enthält sehr viel Phosphorsäure, welche bei der gewöhnlichen Verbrennungs-Methode dieser Stoffe theils reducirt wird und Phosphor gibt, welcher verloren geht, und theils auf andere Salze in der Asche einwirkt und daraus die Säure austreibt.

Mitscherlich führt die Verbrennung auf folgende Weise aus: der organische Körper wird bei + 120° in einem geeigneten Bade getrocknet. Die Zerstörung geschieht dann in einem langen, auf einer Seite der Länge nach offenen Parallelepiped, zusammengebogen aus Silberblech. Dieses wird in ein aus Platinblech zusammengebogenes Futteral gestellt, welches gleichwie das Silbergefäss gewogen wird. Darauf wird der getrocknete organische Körper eingewogen. Das Gefäss wird dann in ein liegendes Glasrohr von ¾ Zoll Durchmesser eingeschoben, welches an dem einen Ende mit einem Apparate zur Entwickelung von Kohlensäure verbunden ist, und

---

1) Monatl. Bericht der K. Preuss. Acad. d. Wissensch. 1845. Juli. S. 236.

an dem anderen eine Leitung in eine Vorlage hat. Das Rohr liegt geneigt, so dass dieses letztere Ende ein wenig niedriger liegt. Nachdem dann Kohlensäuregas die Luft ersetzt hat, erhitzt man die Stelle des Rohrs, wo das Parallelepiped liegt, mit der von Hess beschriebenen Spirituslampe, wodurch eine trockne Destillation beginnt, deren Producte theils in Folge der Neigung des Glasrohrs und theils durch den Strom von Kohlensäuregas in der Richtung nach der Vorlage hin geführt werden. Die Erhitzung wird allmälig bis zum gelinden Glühen gesteigert. Wenn man dann sieht, dass sich keine Destillationsproducte mehr entwickeln, so wechselt man die Gas-Einleitung, und führt nun einen Strom von Sauerstoffgas hinein. In so fern jetzt nur noch Kohle von den verbrennbaren Stoffen übrig ist, so geschieht die Verbrennung ganz ruhig, die Masse fängt an zu glimmen, an dem Ende, wo sie zuerst von dem Sauerstoffgas berührt wird, und dieses setzt sich dann fort, bis die Kohle verbrannt ist. Auf diese Weise kann man in einer Stunde 12 Gr. [illegible] oder Getreide zu Asche verbrennen.

Darauf wird das Metallgefäss mit dem Inhalt gewogen, wobei die Gewichts-Zunahme das Gewicht der Asche ausweist. Dann zieht man das Silbergefäss aus dem Platinfutteral, welches zur Verhinderung der Berührung des Silbers mit dem Glase gedient hat, indem sonst stets ein wenig Silber von dem Glase aufgenommen werden würde, welches dadurch einen gelben Fleck bekommt. Man legt es dann in verdünnte Salpetersäure in einem Glaskolben, von der es aufgelöst wird. Dabei bleibt zuweilen ein wenig phosphorsau-

res Kali unaufgelöst. Die silberhaltige Lösung wird abgegossen und das Ungelöste abgespült, was dann in concentrirter Salzsäure aufgelöst wird. Bleibt hierin etwas unaufgelöst, so ist dies Kieselsäure, welche jedoch unter den Bestandtheilen der Hefe fehlt.

Mit der Lösung in Salzsäure wird nun die silberhaltige Lösung ausgefällt und wenn die erstere nicht dazu hinreicht, noch Salzsäure zugesetzt, bis alles Silber niedergeschlagen ist, worauf man das Chlorsilber auswäscht.

Man hat nun die Bestandtheile der Asche in der Lösung, welche mit Ammoniak vermischt wird, wodurch daraus phosphorsaure Kalkerde, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde niedergeschlagen werden, die nach dem Auswaschen noch feucht mit Essigsäure behandelt werden, welche phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Talkerde auflöst, während phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde unaufgelöst bleiben. (Mitscherlich bemerkt, dass diese Scheidungsmethode zuverlässig sei, wofern nicht der Niederschlag einen Ueberschuss an freiem Eisenoxyd enthält, welches sonst von der Essigsäure aufgelöst wird, und in dem auf diese Weise gebildeten sauren essigsauren Eisenoxyd löst sich dann auch das phosphorsaure Eisenoxyd auf; aber aus dieser Lösung kann durch einen Zusatz von Phosphorsäure der ganze Eisengehalt niedergeschlagen werden. Er fügt ferner hinzu, dass die Lösung in Essigsäure sogleich filtrirt werden müsse, weil sich sonst leicht phosphorsaure Kalkerde in

rystallen ausscheide, welche dann nicht von der ssigsäure aufgelöst werden).

Die Lösung in Essigsäure wird mit Oxalsäure mischt, so lange sich noch ein Niederschlag n oxalsaurer Kalkerde bildet, worauf man die alkerde durch Ammoniak in Gestalt von phoshorsaurer Ammoniak-Talkerde niederschlägt.

Dabei bleibt alle die Phosphorsäure in der Löng zurück, welche die Oxalsäure von der Kalkde abgeschieden hatte. Diese wird auf die Weise estimmt, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure ttigt, mit einer Lösung von einem bekannten wicht Eisenoxyd in Salzsäure oder von einem timmten Gewicht feinen Eisendrahts in Kögwasser vermischt, und Ammoniak hinzusetzt. r Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und glüht, wo er dann durch die Gewichtszunahme s Gewicht der Phosphorsäure ausweist.

Die Lösung, woraus die phosphorsauren Er durch Ammoniak niedergeschlagen worden sind, n noch Phosphorsäure enthalten, und sie wird her einer ähnlichen Behandlung zur Abscheing der Phosphorsäure unterworfen, worauf man in einem Porcellangefäss zur Trockne verdunstet d den Rückstand glüht. Um zu erkennen, ob e Spur von Kalkerde zurückgeblieben ist, bedelt man ihn mit Quecksilberoxyd auf die eise, welche zur Abscheidung der Talkerde von letzten Spur des Chlorgehalts vorgeschrieben t. Der übrige Theil der Masse, welche nun Chlorkalium und Chlornatrium besteht, wird dunstet und das Salz geschmolzen, worauf man in sehr wenig Wasser auflöst und mit einer ösung von Platinchlorid vermischt, so lange da-

durch ein Niederschlag erfolgt. Das Kaliumplatinchlorid wird auf ein Filtrum genommen und das Durchgegangene im Wasserbade getrocknet, worauf man es in Alkohol auflöst, welcher ein wenig Kaliumplatinchlorid unaufgelöst lässt, welches dem vorhin erhaltenen hinzugefügt wird. Die Alkohollösung wird verdunstet, in Alkohol wieder aufgelöst und verdunstet, was so oft wiederholt wird, bis das Platinchlorid zerstört worden ist. Zuletzt wird das Salz erhitzt, bis das Platin seinen Gehalt an Chlor völlig verloren hat. Dann wird das Salz aufgelöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht und gewogen. Darauf verwandelt man dieses Salz in schwefelsaures Natron, dessen Eigenschaften untersucht werden, namentlich ob dessen Krystalle an der Luft verwittern u. s. w., damit man sicher ist, dass Natron vorhanden war. „In sehr vielen Analysen", fügt Mitscherlich hinzu, „bei denen diese Vorsichtsregel versäumt wurde, glaubt man Natron erhalten zu haben, wiewohl keine Spur davon in dem untersuchten Körper enthalten war."

(Diese letzte Abtheilung von der Analyse dürfte jedoch bedeutend vereinfacht werden können, wenn man die platinhaltige Lösung des Natronsalzes mit ein wenig Quecksilber digerirt, um das Platin auszufällen, wodurch man dann Platinamalgam und Quecksilberchlorür bekommt, und den Rückstand von der Verdunstung der Lösung gelinde glüht, um eine mögliche Spur von Quecksilber daraus zu entfernen; oder wenn man die Lösung vor dem Verdunsten mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, wodurch das Platin nach schwa-

hem Glühen des getrockneten Salzes sogleich unslich wird. Die Krystallisation des Kochsalzes im freiwilligen Verdunsten, selbst wenn man r einen Tropfen von seiner Lösung hätte, dürfte en so sicher darüber entscheiden, ob es Chlortrium ist, als die Verwandlung in schwefelures Natron und das Verwittern der Krystalle ben, was z. B. mit 1 Centigramm oder noch niger von dem Salze sicher zu beobachten weger leicht sein dürfte).

Die Flüssigkeit, welche beim Verkohlen der sse in Kohlensäuregas in die Vorlage übergegen ist, muss auf schweflige Säure und auf säure untersucht werden, welche, wenn Phosrsäure im Ueberschuss zugleich mit schwefelren Salzen und Chlorüren vorhanden ist, bei n Verkohlen ausgetrieben werden.

Ich habe geglaubt, diese analytische Angabe sführlich mittheilen zu müssen, seitdem man gefangen hat eine grosse Anzahl von Aschenalysen anzustellen zur Stütze für theoretische trachtungen in der Pflanzenphysiologie oder für een in Bezug auf den Ackerbau. Viele davon ben sicher, in Folge des Unterlassens der r angeführten Vorsichtsregeln, weniger zuversige Resultate gegeben.

Mitscherlich bekam aus der Oberhefe 7¼ pc. Asche und diese bestand aus:

phorsäure	41,8	zweifach-phosphors. Kali	40,3
li	39,5	Neutrales „ „	41,0
ntrale phosphorsaure Talkerde			16,8
ntrale phosphorsaure Kalkerde			2,3
			100,4

Die Unterhefe gab ebenfalls dieselbe Quantität Asche, bestehend aus:

Phosphorsäure 39,5	}	zweifach-phosphors. Kali	60,0
Kali . . . 28,3	}	Neutrales „ „	7,8
Neutrale phosphorsaure Talkerde			22,6
Neutrale phosphorsaure Kalkerde			9,7
			100,1

Aus dieser Hefeart bekam er durch Ausziehen mit einem mit Wasser vermischten Alkohol das zweifach-phosphorsaure Kali in der Quantität dass die Krystallform daran erkannt werden konnte.

Die Asche von eingekochtem Bier betrug 0,307 vom Gewicht des trocknen Rückstandes und sie bestand aus:

Phosphorsäure	20,0
Kali	40,0
Natron	0,5
Neutraler phosphorsaurer Talkerde . .	20,0
„ „ Kalkerde . .	2,6
Kieselsäure	16,6
	100,5.

Das Kali ist in dem Bier einem Theil nach mit einer zerstörbaren Säure verbunden, während der übrige Theil zweifach-phosphorsaures Kali bildet. Das Natron war in Gestalt von Kochsalz darin enthalten. Merkwürdig ist die Quantität von Kieselerde, welche in dem Bier aufgelöst ist.

Apparate. Biot's Polarisations-Instrument.

Biot[1]) hat eine einfache Methode beschrieben, um die Grade der Drehung der Polarisa-

1) Instructions pratiques sur l'observations et la mesure des propriétés optiques appellées rotatoires avec l'ex posé succinct de leur application à la chemie medicale, scientifique et industrielle, par M. Biot. Paris. Baillière. 1845.

tions-Ebene in flüssigen Körpern zu betrachten, welcher, selbst von nicht wissenschaftlich gebildeten Personen, vortheilhaft und leicht angewandt werden kann. Dieses Instrument wird mit Vortheil in Zuckersiedereien zur Bestimmung der fortschreitenden Zuckerkochung angewandt und gibt dem Arbeiter die sicherste Probe, durch Beobachtung der zunehmenden Drehung der Polarisations-Ebene, ob der Zucker sich der Stärke genähert und diese schon so weit erreicht hat, dass er zum körnigen Anschiessen erkalten gelassen werden muss, wodurch die Verwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Syrup leicht vermieden wird, was nach der früher angewandten Probe mehr zufälligerweise glückt.

Volumeter.

Regnault[1]) hat einen Volumeter beschrieben, der sich auf dasselbe Princip gründet, wie der von Say vor 23 Jahren beschriebene. Der von Regnault kann viel allgemeiner und bequemer angewandt werden.

Condensations-Apparate für Gase.

Natterer[2]) hat die Beschreibung und Zeichnung seiner Compressionspumpe zur Condensation von Gasen mitgetheilt, und Mareska und Donny[3]) haben eine andere von ihnen erfundene beschrieben.

Generator für Kohlensäuregas.

Boissenet[4]) hat einen eigenen Apparat zur Entwickelung von Kohlensäuregas für die Condensation beschrieben. Alle diese Apparate können

1) Ann. de Ch. et de Phy. XIV, 207.

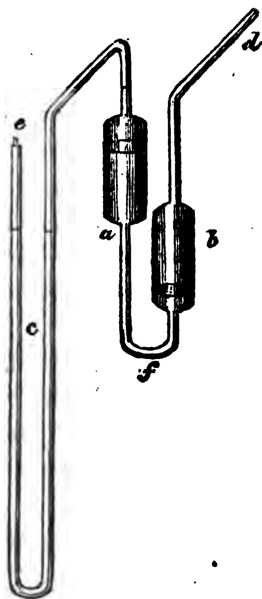
2) Journ. für pract. Chem. XXXV, 169.

3) Mémoires couronnés et Mem. des Savans ètrang. de l'Acad. royal. de Bruxelles. T. XVIII.

4) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 136.

nicht ohne Beihülfe von grösseren Zeichnungen so beschrieben werden, dass man sie verstehen kann.

Gaspipette. Man hat eine Menge verschieden gestalteter Apparate versucht, um bei Versuchen mit Gasen eine kleinere Portion Gas aus einem grösseren Gasbehälter zu nehmen, um damit eine Prüfung in einem anderen Gefässe anzustellen. Aber alle diese sind mehr oder weniger unbequem und von schwierig anzuwendender Beschaffenheit gewesen. Ettling[1]) hat einen solchen von so einfacher Beschaffenheit beschrieben, dass ihn jeder sich selbst machen kann, und welcher dabei zweckmässig ist. Schon die Anschauung der nebenstehenden Figur reicht hin, den Gebrauch desselben zu verstehen. Man füllt das Rohr *c* und den Behälter *a* mit Wasser oder mit Quecksilber, führt dann das Ende *e* des Rohrs *c* in das Gefäss, welches das Gas enthält, und saugt bei *d*. Dann tritt das Gas in *a* ein und das Wasser oder Quecksilber wird in demselben Verhältnisse in den Behälter *b* gezogen. Darauf wird *e* unter ein anderes Gefäss gebracht und die Luft hineingetrieben, indem man bei *d* bläst, so dass das Wasser oder Quecksilber von *b* nach *a* zurückkehrt.

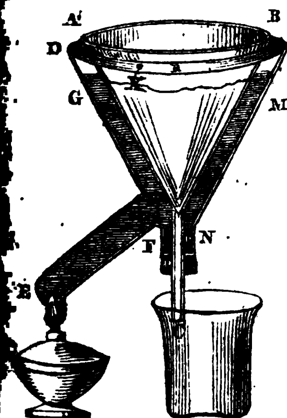


1) Ann. der Chem. und Pharm. LIII, 141.

Ich erlaube mir Folgendes hinzuzufügen: Wenn über Quecksilber arbeitet, so ist zuweilen ein rkeres Saugen oder Aufdrücken erforderlich, schwierig zu reguliren sein kann. Man kann n mittelst eines Kautschuckrohrs, welches luftht angebunden wird, oder mit zweien und mit ein kurzen Zwischenstück einer Glasröhre, die Leig *a f d* biegsam machen; das Rohr *f* wird dann h Bedürfniss lang gemacht, so dass man durch gung des Rohrs das Saugen in Folge der Hekraft bewirkt, und durch Biegung desselben rhalb eine höhere Quecksilbersäule als in- bekommt, welche das Gas eintreibt, was durch vermehrte oder verminderte Neigung reguliren in seiner Macht hat.

Trichter zum Waschen mit siedendem Wasser.

Plantamour hat folgende Vorrichtung zum schen mit siedendem Wasser beschrieben, vermittelst deren das Erkalten des Wassers während Waschens verhindert wird.



Sie besteht aus einem gewöhnlichen Glastrichter, *A B C*, welcher in einen Trichter von Eisenblech, *D G F N M H*, eingesetzt ist, der so viel weiter ist, dass zwischen beiden Trichtern ein Zwischenraum von nicht völlig einem halben Zoll bleibt. *K E* ist ein an einem Ende verschlossenes Rohr von

Eisenblech, welches von dem äusseren Trichter ausgeht, und welches ½ bis 1 Zoll im Durchmesser hat. Die Länge und Dicke desselben wird jedoch nach der Grösse des Trichters ermässigt. Der Raum zwischen dem Glas und Blechtrichter wird oben durch eine auf den oberen Rand des letzteren festgelöthete Scheibe *D R H* verschlossen, welche den Glastrichter einnimmt, der ungefähr 1 Zoll darüber hinaus ragt. Ein kleines rundes Loch X dient als Ausgang für weggehende Wasserdämpfe und zum Einfüllen von neuem Wasser. Unten wird der Blechtrichter mit einem Kork *PP* verschlossen, durch welchen die Röhre des Glastrichters geht, und welcher genau dazu passend gemacht worden ist. Wird eine kleine Spirituslampe unter das Rohr *E* gesetzt, so kann dadurch alles Wasser in dem Apparate leicht im gleichmässigen Sieden erhalten werden. Die Spitze des Glastrichters *C* darf nicht weiter als 1 Zoll unter den Kork *PP* reichen.

Gasleitungsröhren von Kupfer.

Anthon [1]) verfertigt Gasleitungsröhren von Kupfer auf die Weise, dass er einen Wachsstock die Form und Länge gibt, welche das Rohr haben soll, und macht die Oberfläche desselben dadurch leitend, dass er sie mit Graphit reibt. Dann schlägt er darauf Kupfer durch Elektrotypie in der erforderlichen Dicke nieder, schmilzt das Wachs aus, zieht den Docht heraus und entfernt den Rest von Wachs durch ein wenig Terpenthinspiritus. Das Rohr wird darauf schwach geglüht, damit es nicht spröde ist.

---

1) Buchn. Repert. Z. R. XXXVIII, 104.

Verstärkte Spirituslampe.

Plattner [1]) hat eine Vorrichtung beschrieben, um die Hitze in einer Spirituslampe mit cylindrischem Dochte zu verstärken. Sie gründet sich auf das Zublasen von Luft durch 5 nähnadelfeine Oeffnungen in gleicher Entfernung von einander um den oberen Rand des Dochts herum, die der zugeblasenen Luft eine Richtung geben, welche 12° gegen die Achsellinie der Flamme beträgt. Die Hitze kann dadurch bedeutend verstärkt werden.

Apparat zum Ausziehen mit Aether.

Payen [2]) hat ein Instrument beschrieben, welches er Extracteur à Distillation continue nennt, und welches zum Zweck hat, aus organischen Stoffen alles in Aether Auflösliche auszuziehen, ohne dass dabei neue Zusätze von Aether erforderlich werden. Die Idee ist wohl ausgedacht und kann auf mancherlei Weise ausgeführt werden. Man verschafft sich eine Glasflasche mit zwei Hälsen. In dem einen befindet sich ein solcher länglicher Trichter, wie in dem Robiquet'schen Extractions-Apparate eingeschliffen ist, auf die Weise, dass das Rohr desselben bis fast auf den Boden der Flasche reicht. In dem zweiten Halse ist ein Glasrohr mittelst eines Korks befestigt, welches sich oben um den Kork biegt und durch einen wohlschliessenden Kork hinab in den Flaschenhals des Trichters geht. Man giesst den Aether in die Flasche, so dass die Röhre des Trichters dadurch abgesperrt ist, und bringt den Körper welcher extrahirt werden soll, in den Robiquet'schen Trichter, welcher auswendig mit einem etwas weiteren Gefäss um-

---

1) Poggend. Ann. LXV, 611.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 59.

geben wird, in welchen man kaltes Wasser hinabfliessen lässt, während man das warme oben ableitet. Wird die Flasche in ein Wasserbad gesetzt, worin man eine Temperatur von + 40° bis 50° unterhält, so geräth der Aether ins Sieden, der Dampf davon geht durch das Rohr in den Extractionstrichter, wird darin condensirt, löst darin die Bestandtheile auf und fliesst hinab in die Flasche, aus welcher er wieder dampfförmig aufsteigt, und wieder condensirt in die Flasche gelangt, und auf diese Weise lässt man ihn so oft wiederholt die Runde machen, als er noch etwas auflöst. Zur Sicherheit für einen zu starken Druck in dem Apparate ist ein Sicherheitsrohr in dem Korke des Extractionstrichters angebracht. Das Instrument ist für seinen Zweck vortrefflich, und das Princip davon kann mit einiger Abänderung in der Ausführung auch auf Alkohol und selbst auf Wasser angewandt werden.

Kramer[1]) hat einen solchen von ihm erfundenen Apparat zum Ausziehen mit Alkohol beschrieben, welcher in Mailand seit 1843 im Grossen in Perelli Paradisis' Fabrik von schwefelsaurem Chinin angewandt wird.

Kitt zur Befestigung von Metall auf Glas und Porcellan.

Herberger[2]) empfiehlt als einen vortrefflichen Kitt für Metall auf Glas und Porcellan folgende Mischung: 2 Loth Leim werden zu einer steifen Lösung gekocht, dann 1 Loth Leinölfirniss oder ¼ Loth venetianischer Terpenthin hinzugefügt und damit zur vollständigen Vermischung bis zum Sieden erhitzt. Das Zusammengekittete muss 48 bis

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 507.
2) Jahrb. für pract. Pharm. X, 249.

60 Stunden lang zusammengebunden erhalten werden.

Feuerfester Thon zu Tiegeln u. s. w.

Gaffard [1]) hat angegeben, dass man da, wo die Natur keinen feuerfesten Thon in der Nähe liefert, einen solchen hervorbringen kann. Der Mangel an Feuerfestigkeit rührt von der Gegenwart von Basen her, welche ihn verglasen. Diese Basen, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Kali, können durch Behandlung des Thons mit roher Salzsäure entfernt werden, indem man ihn damit zu einem Teig anrührt, und diesen, nachdem die Säure Zeit gehabt hat darauf einzuwirken, bis zum Sieden erhitzt, worauf man ihn nach kurzem Kochen abtropfen lässt. Dann wird der Thon mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Mit einem solchen Thon hat Gaffard Tiegel verfertigt, in welchem Stabeisen geschmolzen werden konnte, ohne dass sie erweichten.

---

1) L'Institut, Nr. 594. p. 175.

Mineralogie.

Mineralsystem. Naumann [1]) hat ein neues Mineralsystem aufgestellt und die Gründe dafür mitgetheilt. – Er hält es für entschieden, dass das naturhistorische Classifications-Princip allein nicht mehr dazu hinreicht. Dasselbe gilt in gleicher Art von der Krystallform. Von viel grösserer Wichtigkeit ist die Zusammensetzung. Er äussert: „Es ist immer meine Ueberzeugung gewesen, dass sich die Mineralogie ihren schönsten und wichtigsten Theil raubt und einen Beweis von Dürftigkeit gibt, wenn sie, ihre richtige Stellung als einen Zweig der Naturgeschichte verkennend und geblendet von der falschen Vorstellung von einem unabhängigen höheren Rang, dem älteren oryktognostischen Vorurtheil folgt und nur äussere Charactere in Anwendung bringt, als ob nicht *alle Arten* von Eigenschaften ihren Grund in der *Natur* der Mineralien hätten, und als ob einige, gleich wie Zierden, zu ihrer äusseren, und andere zu ihrer wesentlichen Constitution gehörten. Weder die verschiedenen Namen derjenigen Wissenschaften, durch deren Beistand wir die Eigenschaften erkennen und bestimmen, noch die grössere oder geringere Ge-

---

[1] Edinb.-New Phil. Journ. XXXVIII, 29.

andtheit, welche als Unterstützung dabei erderlich ist, mögen wir das Mineral bloss zu tzen, feilen, spalten und brechen, oder auch erhitzen, schmelzen und aufzulösen haben, önnen es rechtfertigen, wenn man ausschliessch *nur gewisse* Eigenschaften berücksichtigt und dere, höchst wichtige übersieht. Dies gilt soohl für die Classification der Mineralien, als auch r die Bestimmung der Species, und daher muss e chemische Zusammensetzung, als einer von n wesentlichen Leitfaden in jeder Anordnung rselben, auf eine deutliche Weise in Anwenng gezogen werden. Aber dabei dürfen wir cht vergessen, dass die Idee von *Aehnlichkeit* s hauptsächliche Princip für die Anordnung eiben muss, in *welcher Art* von Eigenschaften e auch gesucht werden mag."

Er erklärt sich also für die Anwendung einer mischten Grundlage für die Aufstellung, worin e Aehnlichkeit das Hauptprincip und die Zummensetzung demselben untergeordnet ist.

Die Mineralien müssen ohne alle Rücksicht f die Krystallform geordnet werden, indem man e nur in dem Zustande betrachtet, worin sie eine geometrische Form haben, und ihre Aehnchkeit muss nur in *gewissen physikalischen Eienschaften* und in den durch die Zusammenzung repräsentirten *chemischen Characteren* sucht werden.

Ein *metallisches Ansehen* (Habitus) macht in esem System einen wesentlichen Grund für die Zusammenstellung aus, weil es beim ersten Blick rkannt wird. Daher müssen die natürlichen Mealle den Kern oder den innersten Theil des Sy-

stems ausmachen, auf deren beiden Sei metallähnlichen Mineralien zu stehen k und ausserhalb dieser; beim Beginn und Be bekommen diejenigen ihren Platz, welc les metallische Ansehen fehlt.

Das System theilt sich in 16 Klassen Klasse ist wiederum in zwei Ordnungen g in wasserhaltige und wasserfreie Mineralie diese Ordnungen erhalten zuweilen Unter lungen, gebildet aus krystallisirten und aus phen Mineralien.

Da es hier zu weitläufig werden würde Mineralien in der Ordnung aufzuzählen, in sie Neumann gebracht hat, so will ich hi die 16 Klassen anführen.

1. *Oxyd des Wasserstoffs*, wird von W Schnee und Eis ausgemacht.

2. *Hydrolite*, werden von den Säuren de talloide, so wie von den Sauerstoffsalzen un loidsalzen der Alkalien und Erden, welc Wasser auflöslich sind und einen Geschmac der Zunge erregen, ausgemacht, getheilt in 1) serhaltige und 2) in wasserfreie.

3. *Chalkohydrolite*, bestehen aus den M säuren und den Sauerstoff- und Haloidsalzen Metalle, welche in Wasser löslich sind und schmack besitzen.

4. *Chalkohaloide*. Sind in Wasser unlös meistens gefärbt, aber von salzartiger Natur, werden von Sauerstoff- und Haloidsalzen metallischem Radical in der Base und häufig gleich auch in der Säure gebildet.

5. *Lithohaloide*. Sind unlöslich in Was meistens farblos, haben eine salzartige Nat

und werden von Sauerstoff- und Haloidsalzen mit nicht metallischem Radical in der *vorwaltenden* Base oder Säure ausgemacht. (Aber es wird bemerkt, dass Silicate, Aluminate und die Verbindungen der Titansäure, Tantalsäure und Niobsäure nicht dieser Klasse angehören).

6. *Geolite*, so genannt, weil die meisten dahin gehörenden Mineralien die Natur von aus Erden zusammengesetzten Steinen haben. Dahin gehören die Silicate und Aluminate, deren vorherrschenden Basen Alkalien und Erden sind.

7. *Amphoterolite.* Umfassen Silicate und Aluminate, deren Basen im Wesentlichen theils Alkalien und Erden, theils Metalloxyde sind, und worin häufig und hauptsächlich eine Erde durch ein damit isomorphes Metalloxyd ersetzt ist.

8. *Chalkolite.* Silicate und Aluminate, worin die Base wesentlich ein Metalloxyd ist, so wie einige Titanate und Tantalate.

9. *Metalloxyde.* Die Oxyde der schweren Metalle und Verbindungen derselben, welche nicht den Habitus von Salz haben.

10. *Metalle.* Gediegene und Verbindungen derselben unter sich.

11. *Galenoide* oder Glanze: Sulfureta, Selenieta, Tellureta von Metallen, hauptsächlich von grauer oder schwarzer, selten weisser oder tombackbrauner Farbe, und von einem metallischen Habitus, geschmeidig oder schneidbar. Die Härte erreicht die des Kalkspaths.

12. *Pyritoide* oder Pyrite: Sulfureta und Arsenieta von Metallen, hauptsächlich von gelber, weisser oder rother, selten grauer oder schwarzer Farbe, von metallischem Habitus, spröde, härter

als Kalkspath, zuweilen dem Feldspatl kommend.

13. *Cinnabarite* oder Blenden: Schwefel von nicht metallischem oder vom halbmetal Habitus; ausgenommen Manganblende, vo mant- bis Perlglanz, schneidbar oder etwas s Härte erreicht die des Flussspaths, ihr spec wicht ist ungefähr = 3,4.

14. *Thiolite*. Dahin gehört nur der Sch

15. *Anthracide*, werden von unorganischen len: Diamant und Graphit, und von Kohl organischen Körpern: Anthracit, Steinkohle Braunkohlen ausgemacht.

16. *Asphaltide*, bestehen aus Erdharzen, B stein und oxalsaurem Eisenoxyd.

Dieses System ist ohne Zweifel eben so wie jedes andere, auf ein gemischtes Princi richtete. Aber für mich ist es nicht begre wie man sich vorstellen kann, dass ein wissensc liches Ganzes in systematischer Anordnung stehen kann, wenn man in dem Principe l Einheit hat. Sich in einer wissenschaftli Aufstellung gleichzeitig von den Grundlagen Wissenschaft und von Betrachtungen für ei anderes, z. B. vorherrschend angenommene I nungen, Vorurtheile, u. s. w., leiten zu lass bleibt immer eben so unrichtig, als wenn man im gemeinen Leben von dem klar Richtigen Wahren in den Handlungen durch Betrachtung jeder beliebigen Art ableiten lassen wollte, früher oder später kommt eine Zeit, welche Schiefe in jeder Mitwirkung einsieht und of missbilligt.

Möge es mir erlaubt sein, hier einige Betrachtungen hinzuzufügen, welche ich beim Aufstellen eines Mineralsystems von Wichtigkeit halte, besonders da die verschiedenen Ansichten über die Grundlage, auf welche ein Mineralsystem fussen muss, noch nicht zu einer gemeinschaftlichen Ueberzeugung ausgeglichen sind, welche von den mehreren, die gewählt werden können, als die richtigste für die Wissenschaft angesehen werden muss. Wir werden also von Zeit zu Zeit noch neue naturhistorische Mineralsysteme erhalten, gegründet, gleichwie in der organischen Naturgeschichte, auf äussere Aehnlichkeiten, geometrische Systeme, gegründet auf die Krystallform, so weit diese reicht, und chemische Systeme, welche auf die Zusammensetzung gegründet sind. Die meisten dieser Systeme haben im Allgemeinen mehr die Anordnung zum Zweck, in welcher sich die Mineralien am zweckmässigsten in einer Sammlung aufstellen lassen, als die Reihefolge, in welcher sie am besten in einer systematisch wissenschaftlichen Abhandlung über ihre Natur beschrieben werden.

Denkt man sich in den Fall versetzt, wo man einen Anderen in die rationelle Kenntniss von den Producten des Mineralreichs, als ein bestimmtes Lehrgebäude, einführen soll, so ist immer die erste Frage: wodurch kann man bestimmen, was ein Mineral ist? Gewiss brauchen schon jetzt keine Beweise mehr angeführt zu werden, dass dies nicht in der geometrischen Form liegt, auch nicht in der Härte, im specif. Gewicht, in der Farbe u. s. w., weil wenn alles dieses vollständig bestimmt worden wäre, man dennoch dar-

aus keinen Begriff bekömmt, was ein Mineral ist, so lange die Zusammensetzung unbekannt bleibt. Diese ist es also, welche bestimmt, was ein Mineral ist, und daraus scheint ganz ungezwungen zu folgen, dass in einem wissenschaftlichen System die Erzeugnisse des Mineralreichs nach dem, was sie sind, geordnet werden müssen, aber nicht nach ihrem Aussehen. Es wird eine Zeit kommen, wo man Schwierigkeit haben wird, sich einen Begriff davon zu machen, wie einmal eine andere Ansicht über den Grund für die Anordnung der Mineralien angenommen gewesen sein und ihre beharrliche Vertheidiger gehabt haben konnte.

Aber es hat in der That eine Zeit gegeben und diese liegt nicht weit zurück, wo die Mineralogie in nichts Anderen bestand, als in dem Aufsuchen und Sammeln der Producte des Mineralreichs, in der genauen Beobachtung und Bestimmung ihrer äusseren Eigenschaften, so wie in der Bildung von verschiedenen Namen für das, was nicht völlige Aehnlichkeit hatte, und für deren Anordnung man dann die Geschlechts-Aehnlichkeit zu Grunde legte, gleichwie dies in der organischen Naturgeschichte der Fall ist. Dieses war *damals* der einzige Ausweg, den man hatte, um einige Ordnung in die Aufstellung zu bringen, und es war für seine Zeit richtig. Aber selbst in diesem Zeitpunkte, und vor jedem Versuch einer systematischen Anordnung der Mineralien, hatte der Erwerbfleiss gelehrt, aus gewissen Steinen Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen u. s. w. auszuziehen, und diese Erfahrungen brachten selbst in die ersten Systeme den Begriff von Eisen-, Blei-, Zinn-, Kupfer- und Silbererzen, welche dann nach den

rin enthaltenen Metallen geordnet wurden. Dies
r eine Art unbewusster Erkennung, dass die
undstoffe, welche ein Mineral enthält, den Be-
iff von dem, was es ist, geben müssen.

Nachdem dann durch Klaproth's und Vau-
elin's beharrliche Bemühungen die Zusammen-
tzung einer so grossen Anzahl von Mineralien
stimmt worden war, dass ein allgemeineres Licht
er ihre chemische Natur verbreitet werden konnte,
gann auch diese sich immer mehr geltend zu
chen, ohne dass diese dennoch in der Aufstel-
ng des Mineralsystems angewandt werden konnte,
il noch so viele Mineralien nicht untersucht
rden waren; und in der That sind es erst einige
Jahre, dass uns Klaproth mit der damals nicht
warteten Entdeckung überraschte, dass Kali in
steinen enthalten ist und einen bedeutenden Be-
ndtheil vom Feldspath ausmacht.

Die grossen Mineralogen jener Zeit waren keine
miker und brauchten es auch nicht zu sein.
e meisten, welche in ihren Schulen gebildet
rden, wurden es ebenfalls nicht, wiewohl es
ing sich zu zeigen, dass diese Wissenschaft
derlich sei, indem sie mit Riesenschritten an-
g in die Mineralogie einzugreifen. Es liegt in
Natur des menschlichen Geistes, dass jene,
che sich ohne Beihülfe der Chemie zu Mineralo-
gebildet hatten und worunter sich viele auszeich-
n durch eine ausgedehnte Kenntniss von dem
bitus, den Namen und dem Vorkommen der
neralien, die Mineralogie als unabhängig von
er Wissenschaft halten würden, welche ihnen
ganz fremd war, und dadurch entstand dann
Kämpfen dagegen, dass die Mineralogie chemi-

schen Ansichten unterworfen werden sollte. Während dem bildete sich ferner noch eine, wiewohl dünnere Generation von Kämpfern gegen den Einfluss der Chemie in der Mineralogie, als selbstständige Wissenschaft, und es ist klar, dass die Chemie nicht eher als einzige wesentliche Grundlage für die Mineralogie als Wissenschaft angenommen werden wird, als bis diese Vertheidiger der Ansichten der früheren Zeit vom Schauplatze abgetreten sein werden; sondern erst dann wenn alle, welche das Studium der Mineralogie unternehmen, von der Nothwendigkeit sicherer und ausgedehnter Kenntnisse in der unorganischen Chemie überzeugt worden sind.

Bekanntlich legte sich die Werner'sche Schule mit einem eigenthümlichen Scharfsinn auf die Beobachtung der äusseren Eigenschaften im Allgemeinen. Die darin gebildeten Mineralogen werden niemals den Begriff von der auf jene gegründete Species, als Hauptsache in der Mineralogie, aufgeben.

Die Haüy'sche Schule hielt sich hauptsächlicher an die Krystallformen, und die Fortschritte, welche die Wissenschaft durch die betreffenden Arbeiten Haüy's und seiner Schüler machte, waren in der That zu bewundern. Aber diese waren nicht viel grössere Chemiker, als die aus der Werner'schen Schule, wiewohl Haüy offen und, so weit es damals möglich war, die Zusammensetzung zugab und als einen von den Gründen für die Classification anwandte.

Die Lehre von den Krystallformen, als ein besonderer Zweig der Wissenschaft, wurde in Folge davon ausgearbeitet, unter dem Namen Krystallo-

raphie, und die Krystallformen in eine systematische Aufstellung gebracht. Diese wurde dann in Mohs' Hand die Grundlage für ein Mineralsystem, in welchem die krystallisirten Mineralien in das System der Krystallformen eingepasst wurden, während die amorphen, welche darin nicht untergebracht werden konnten, einen Anhang dazu bildeten. Dadurch suchte Mohs für die Mineralogie eine solche Unabhängigkeit von allem anderen als geometrischer Form, specif. Gewicht, Härte u. d. Eigenschaften, dass er glaubte erklären zu können, dass jeder Zutritt der Chemie, und selbst alles das, was die Form einer Mineralstufe verändert, der Mineralogie als selbstständiger Wissenschaft fremd sei. Sein System gewann Beifall und Anhänger, welche jedoch nicht so weit, wie er, gingen in der Annahme, dass die Mineralogie unabhängig von der Chemie sei. Aber diese Grundlage für eine Classification konnte, gleichwie jede andere von der Beschaffenheit, welche es sich zum Vortheil anrechnet, die Kenntniss von dem, was ein Mineral in Rücksicht auf seine Zusammensetzung ist, entbehren zu können, nicht auf eine allgemeine Annahme und auf lange Dauer rechnen, und ihre hauptsächlichste Stütze fiel, als der Stifter von dem Schauplatz abtrat. Man ist jetzt mehr als früher zu der allgemeinen Ueberzeugung gekommen, dass das Princip für die Anordnung der Mineralien, d. h. die Grundlage, welche bestimmt, was sie sind, in der chemischen Zusammensetzung gesucht werden muss.

Vor etwa 30 Jahren machte ich [1]) dazu einen

1) Försök att, genom användande af den elektrokemiska

Versuch, welcher als der erste durchgeführte Versuch in dieser Beziehung anzusehen sein dürfte. Die chemische Zusammensetzung war darin ausschliesslich die Basis für das System, und ich halte jetzt noch diese ausschliessliche Anwendung der Zusammensetzung für die alleinig richtige.

Dieser Versuch veranlasste auf der einen Seite vielen Widerstand und auf der anderen halben Beifall, begleitet mit Versuchen zu Verbesserungen, durch Vereinigung der Grundlagen des naturhistorischen Systems mit dem chemischen, und auf diese Weise entstanden die gemischten Mineralsysteme, unter denen jedoch keins das allgemeine Bürgerrecht erlangt hat. Die Mineralogie befindet sich in dieser Hinsicht in einer wahren babilonischen Verwirrung. Fast jeder Verfasser macht sein eignes System, und er wählt dabei Grundlagen, die aus der Zusammensetzung, den Krystallformen und Aehnlichkeiten in den äusseren Eigenschaften gemischt sind, wobei jeder in Folge seiner Gewohnheiten dem einen oder anderen davon den Vorzug gibt, zuweilen inconsequent in verschiedenen Theilen des Systems, aber immer mit einem hervorleuchtenden Streben, die Gegenstände, so weit sich dies thun lässt, neben einander zu stellen, welche äussere Aehnlichkeiten besitzen. Dieses Verhältniss wirkt höchst nachtheilig auf das Studium der Mineralogie ein. Man muss sich in Dutzende von ephemeren Systemen und in darauf gegründete veränderte Benennungen ein-

teorien och de kemiska proportierna, grundlägga ett rent vetenskapligt system för mineralogien. Gadelius. Stockholm. 1844.

studiren, und das Uebel verschlimmert sich mit jedem neuen System-Verfasser, welcher auftritt. Vergleicht man, wie ausgebreitet das gründliche Studium der Mineralogie war, als es sich nur zwischen den Systemen von Werner und Haüy theilte, mit dem, was es nachher geworden ist, so zeigt sich deutlich der Einfluss dieser Unzahl von Systemen.

Der Zweck dieser Bemerkungen ist, auf die Nothwendigkeit aufmerksam zu machen, dass sich die Mineralogen über die Gleichheit in der Grundlage für die Aufstellung der Wissenschaft, und, wenn es möglich wäre, über ein allgemein angenommenes und befolgtes Mineralsystem vereinigen. Ein solches mag seine Mangelhaftigkeiten bekommen; ein in jeder Beziehung vollkommenes gibt es nicht. Aber möge man nicht glauben, dass einer Mangelhaftigkeit durch eine totale Umschaffung geholfen werde, oder dass sie, einmal bemerkt, nothwendig sogleich beseitigt werden soll. Man sieht häufig Mängel viel früher, als es glückt, Auswege zu ihrer Abhülfe zu finden, und bis dahin muss man doch immer mit der Abhülfe warten, insofern man nicht bloss eine Mangelhaftigkeit durch eine andere ersetzen will.

Ich bin weit entfernt, das von mir versuchte Mineralsystem als ein solches allgemein anzuwendendes vorzuschlagen; es bedarf mehrerer wesentlicher Modificationen; sondern ich will hier Fragen in Betracht ziehen, welche für die Aufstellung eines allgemein anzunehmenden, chemischen Mineralsystems erörtert werden müssen.

Die erste besteht darin, dass nichts Anderes als die Zusammensetzung in der Grundlage für

die Anordnung Theil nehmen darf. Dieser Satz ist für die Gegenwart derjenige, welcher am schwierigsten das Bürgerrecht erreichen wird. Die Neigung, unorganische Producte nach denselben Principien, wie die organischen, zu ordnen, hat so in der Mineralogie Wurzeln geschlagen, dass sie schwierig mit den Wurzeln auszureissen sein wird. Eine Folge davon ist der Werth, welchen man auf den Begriff von dem gelegt hat, was man mineralogische Species nennt. Wenn ich ausspreche, dass in der Mineralogie Nichts vorhanden ist, was dem Begriff von Species entspricht, so habe ich wahrscheinlich alle Mineralogen unserer Zeit gegen mich, weil man es für ein grosses Verdienst hält, wenn ein Verfasser in der Mineralogie wohl bestimmt, was Species ist, ohne es unnöthig in mehrere zu theilen oder damit zusammen zu stellen, was nicht dahin gehört, und hierbei macht sich das naturhistorische Princip mehr geltend, als das chemische.

Aber was ist es, was man in der Mineralogie zu ordnen hat? Entweder sind es einfache Grundstoffe oder unorganische chemische Verbindungen derselben. Was ist es, was ihre Identität oder ihre Nicht-Identität bestimmt? Die Bestandtheile und die verschiedenen chemischen Proportionen, nach welcher sie sich verbunden haben. Eine Abweichung in der Art der Bestandtheile hebt, gleichwie die in ihren bestimmten relativen Proportionen, die Identität auf. Darüber kann kein Zweifel entstehen. Aber schlägt man, in welcher Mineralogie man will, z. B. Augit, Hornblende, Granat, Glimmer u. s. w. auf, so findet man wohl bestimmte Species, worin die Art der Zusammen-

setzung gleichartig, aber worin die Bestandtheile häufig sehr verschieden sind, so dass man in dem System Körper als einerlei Species betrachtet, welche nicht chemisch identisch sind. Je genauer wir mit der Chemie bekannt geworden sind, desto mehr haben wir die Erfahrung gemacht, dass eine gleiche Zusammensetzungsart die Aehnlichkeit in der geometrischen Form und den übrigen äusseren Eigenschaften bestimmt, aber gleiche Zusammensetzungsarten verschiedener Grundstoffe zu einer einzigen Species zu vereinigen, gehört zu einem der grössten Missgriffe, welche gethan werden können. Oder sollte es in der Mineralogie richtig sein, aus dem krystallisirten arseniksauren und phosphorsauren Natron (im Fall sie im Mineralreiche vorkämen) einerlei Species zu machen, weil sie nicht durch einerlei Form und einerlei äussere Eigenschaften unterschieden werden können. So lange der naturhistorische Begriff von Species in der Mineralogie festgehalten wird, wird eine solche Verwirrung niemals aufhören. Die unorganische Natur ist in allen Beziehungen so vollständig von der organischen verschieden, dass bis zum Schatten der letzteren die Classification aus der ersteren weggenommen werden muss. Ich sehe sehr wohl ein, dass ich dieses noch zu frühzeitig geäussert habe, um Gehör zu finden, aber einmal muss man doch anfangen, die Aufmerksamkeit nach dieser Seite zu richten, besonders da die Chemie früher oder später ihr ausschliessliches Recht geltend machen wird, die in der unorganischen Natur vorkommenden Verbindungen zu ordnen.

Das chemische Mineralsystem, welches einmal allgemein befolgt werden kann, ist noch aufzustel-

len. Wenn das Mineralsystem eine wissenschaftlich chemische Aufstellung wird, so ist es klar, dass die Ordnung, welche bei der Abhandlung der Hauptwissenschaft selbst befolgt wird, auch die Grundlage für die der natürlichen unorganischen chemischen Verbindungen sein kann, und dass man eben so viele chemische Mineralsysteme erhalten kann, als man verschiedene Aufstellungsarten für das Lehrgebäude der Chemie von verschiedenen Verfassern hat. Aber wenn man die Mineralogie als einen abgesonderten Wissenschaftstheil betrachtet, so zeigt es sich bald, dass eine Ordnung, welche sehr gut sein kann, um die Grundlehren der Chemie nach einander aufzustellen, keineswegs die zweckmässigste Ordnung ist, in welcher die natürlichen Verbindungen der unorganischen Chemie zusammengestellt werden müssen, und dass also die letztere in einem grösseren oder geringeren Grade von der ersteren abweichend sein kann; und dagegen kann die zum Aufstellungsprincip für ein Mineralsystem am besten passende wenig zweckmässig zur Anwendung für eine Arbeit über die Chemie im Ganzen sein.

Die Gegenstände der Mineralogie theilen sich in rein unorganische und in solche, welche einmal organische gewesen sind. Für die ersteren muss das chemische Princip ausschliesslich angewandt werden. Für die letzteren ist das naturhistorische anwendbarer als das chemische.

Die unorganische Abtheilung ist bis zu dem Grade die grössere, dass die ehedem organische wenig mehr bedeutet als ein Anhang dazu. Die unorganischen Gegenstände theilen sich in einfache und in zusammengesetzte.

Wiewohl sehr wenig Grundstoffe isolirt im Mineralreiche vorkommen, so muss doch von allen derselben eine für das Mineralsystem berechnete systematische Aufstellung gemacht werden, worauf dann die Anordnung in der Aufstellung der Verbindungen in dem Mineralsystem beruht.

Bei dieser Anordnung der Grundstoffe dient jede Eintheilung derselben in besondere Gruppen zu keinem für das Mineralsystem anwendbaren Endzweck. Ihre Eintheilung in Metalle und Metalloide, und das Zusammenfassen gewisser von den letzteren in Basenbilder (Elementa amphogenia) und Salzbilder (E. halogenia) muss als etwas aus der Chemie bereits Bekanntes vorausgesetzt werden. Für das Mineralsystem braucht nur die Ordnung gemacht zu werden, in welcher sie auf einander folgen müssen, und diese Ordnung gehört auf keine andere Weise zu dem Mineralsystem, denn nur als Plan.

Diese Ordnung wird immer am vortheilhaftesten, wenn man sie mit den elektropositivsten beginnt und mit den elektronegativsten schliesst, indem man sie auf einander folgen lässt ungefähr in dem Maasse, als die elektrochemische Natur ihrer Oxyde allmälig weniger elektropositiv wird. Dass in einer solchen Anordnung Unsicherheiten über den richtigen Platz vieler Körper vor oder nach einander entstehen, ist aus der Chemie bekannt, und es kann hier durch nichts Anderes abgeholfen werden, als durch eine höhere Kenntniss, zu welcher wir noch nicht gekommen sind. Für sie muss also die Ordnung als eine *Uebereinkunft* (conventionell) gelten, bis die Zeit gekommen ist, wo sie völlig *rationell* werden kann.

Als eine solche elektrochemische, conventionelle Anordnung der Grundstoffe will ich folgende vorschlagen:

Kalium.	Didymium.	Rhodium.	Vanadium.
Natrium.	Uran.	Ruthenium.	Chrom.
Lithium.	Mangan.	Iridium.	Tellur.
Ammonium.	Eisen.	Platin.	Antimon.
Barium.	Nickel.	Osmium.	Arsenik.
Strontium.	Kobalt.	Gold.	Phosphor.
Calcium.	Zink.	Wasserstoff.	Stickstoff.
Magnesium.	Cadmium.	Kiesel.	Selen.
Yttrium.	Zinn.	Kohlenstoff.	Schwefel.
Beryllium.	Blei.	Bor.	Sauerstoff.
Aluminium.	Wismuth.	Titan.	Jod.
Zirkonium.	Kupfer.	Tantal.	Brom.
Thorium.	Quecksilber.	Niobium.	Chlor.
Cerium.	Silber.	Wolfram.	Fluor.
Lanthanium.	Palladium.	Molybdän.	

Ist diese, oder vielleicht eine andere noch bequemere und zugleich richtigere durch Uebereinkunft festgestellt, so ist das Mineralsystem auf den Grund derselben leicht aufzubauen, und es kann dann folgende Ordnungen enthalten:

1. Die *Grundstoffe*, aufgestellt in der Ordnung, wie sie die obige Uebersicht darstellt.

2. *Verbindungen der Metalle mit Metallen*, aufgeführt in der Ordnung, dass die Verbindung bei dem Metall aufgestellt wird, welches in der Uebersicht dem anderen nachsteht, die binäre Verbindung zuerst und darauf die Verbindungen davon wiederum mit einem anderen binären, wenn solche existiren, mit einem der auf der Uebersicht vorhergehenden Metalle.

3. *Verbindungen der Grundstoffe mit Basenbildern* (E. amphogenia): Selenieta, Sulfureta, Oxyda, mit Beobachtung derselben Grundordnung nach der Haupt-Uebersicht.

4. *Verbindungen der Grundstoffe mit Salzbildern*, Haloidsalze in einer ähnlichen Ordnung, und nach einem jeden besonderen Salze die natürlichen Verbindungen, welche davon mit Wasser, mit dem Oxyd des Radicals und mit anderen Haloidsalzen existiren.

5. *Verbindungen von basischen Oxyden mit elektronegativen Oxyden oder Säuren*: Hydrate, Silicate, Carbonate (worauf das einzige natürliche Oxalat und Mellithat, welche wir kennen, folgen kann), Borate, Titanate, Tantalate, Niobate, Wolframiate, Molybdate, Vanadiate, Chromate, Antimoinate, Arseniate, Phosphate, Nitrate und Sulfate, so wie die Verbindungen derselben mit Wasser unmittelbar nach dem wasserfreien Salze und darauf die basischen Verbindungen derselben, wasserfrei und wasserhaltig, und nun ihre Doppelsalze mit Haloidsalzen und Sauerstoffsalzen aller der auf der Uebersicht vorher vorkommenden Metalle, in der Ordnung, wie das Radical der Base in dem hinzugekommenen Salze auf der Uebersicht aufgeführt ist.

Man dürfte hierbei die Bemerkung machen, dass dieses einfach und natürlich aussehe, aber bei der Ausführung nichts desto weniger grosse Schwierigkeiten darbiete, von denen man bald erkennt, dass sie sich nicht hinwegräumen lassen. Sollte man wohl aus Diamant, Graphit und Holzkohle, oder aus Rutil, Brookit und Anatas, oder aus Kalkspath und Arragonit

einerlei Species machen, worauf wohl kein eigentlicher Mineralog eingehen will? Hierbei bemerke ich wiederum, dass es unter den unorganischen Gegenständen des Mineralreichs nichts gibt, mit dem vergleichbar, was die Naturgeschichte unter Species versteht, und dass dieser aus der letzteren entlehnte Begriff auf unorganische Körper durchaus unanwendbar ist, und aus ihrer *wissenschaftlichen* Behandlung ganz ausgeschlossen werden muss. Man hat es hier nur mit Grundstoffen und den unorganischen Verbindungen derselben zu thun. Diese sind es, welche wissenschaftlich geordnet werden sollen.

Aber die Grundstoffe haben ihre allotropischen Modificationen und die Verbindungen haben ihre, oft von jenen abhängigen, isomerischen Modificationen. Bei jedem Grundstoffe oder bei jeder Verbindung, welche mehrere Modificationen haben, müssen diese zusammengestellt werden unter den für sie angenommenen empirischen Namen, und in der Wissenschaft werden sie ihrer Verschiedenheit nach in den physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben. Dadurch, dass man die für die unorganische Natur unzulässigen Benennungen der organischen mit den für sie völlig richtig anwendbaren chemischen vertauscht, ist diese Schwierigkeit hinweggeräumt.

Aber, frägt man, wie soll man mit den isomorphen Substitutionen verfahren? Die erste Bedingung dabei ist, dass man sie nicht zu einer sogenannten Species zusammenwirft, so wie dies jetzt geschieht, weil dies nichts anderes bedeutet, als sich eine Schwierigkeit oder richtiger Unrichtigkeit verheimlichen, wobei man sich nicht darum

kümmert, sie zu überwinden zu suchen. Derjenige, welcher unter Augit als dieselbe Species $CS^2 + MS^2$ (ich bediene mich nur der mineralogischen Silicatformeln wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie augenblicklich verstanden werden), und $CS^2 + fS^2$ aufführt, begeht denselben Fehler, wie der, welcher aus schwefelsaurer Kali-Talkerde und schwefelsaurem Kali-Eisenoxydul einerlei Salz machen wollte, weil sie einerlei Krystallform haben. Niemand würde das Letztere für richtig ansehen, aber auch mit allem diesem einen Umstand eingeräumt haben, nach welchem das Erstere unrichtig ist.

Aber, sagt man, die Talkerde im Augit ist häufig nicht ganz durch Eisenoxydul substituirt, wohin soll die Verbindung dann gestellt werden? Es ist ja doch ein Talkerdedoppelsalz, worin mehr oder weniger Talkerde durch eine andere Basis substituirt ist. Sie können und müssen dann unter $CS^2 + MS^2$ zusammengestellt werden. — Lassen wir uns nicht irre führen durch den Ausdruck *substituirt*; er hat bloss Bezug auf die Erklärung der ähnlichen Beschaffenheit in der Krystallform, welche durch diesen Ausdruck beim Beginn der Darstellung der Isomorphie leichter verstanden wurde. Der richtige wissenschaftliche Begriff davon liegt nicht in der Idee von der Substitution, sondern darin, dass isomorphe Körper, in ungleichen Verhältnissen zusammengemengt, zusammen krystallisiren, ohne Rücksicht auf chemische Verbindung nach bestimmten Atomzahlen. $CS^2 + {M \atop f} S^2$ ist also eine Zusammenkrystallisirung von $CS^2 + MS^2$ mit $CS^2 + fS^2$, und muss bei der von den Basen auf-

gestellt werden, (hier Eisenoxydul), welche zufolge des Grundplans zuletzt bekommt. Es beruht natürlicherweise auf individuellem Urtheil, solche geringe Quantitäten unberücksichtigt zu lassen, die nur als in allen Mineralien vorkommende fremde Einmengungen anzusehen sind.

Es gibt schwarze Augite, welche Thonerde und vielleicht auch Eisenoxyd enthalten, die darin die Rolle der Kieselsäure spielen. Auch diese findet man gewöhnlich in der bunten Species von Augit. Sie sind jedoch Zusammenkrystallisirungen von Silicat und Aluminat, welche mehr als viele andere den Beweis darbieten, wie falsch es ist, aus so vielen, in der Zusammensetzung ähnlichen, aber in den Bestandtheilen so höchst verschiedenen chemischen Verbindungen eine Species zu machen. Sie müssen als Zusammenkrystallisirungen von Silicat mit Aluminat angesehen werden.

Viele Mineralogen werden es ohne Zweifel als eine Lächerlichkeit betrachten, dass man die Augite an mehrere Orte in dem Mineralsystem stellen soll. Aber wir classificiren nicht Formen, sondern Verbindungen, und da gleiche Verbindungsarten zwischen ungleichen Grundstoffen häufig gleiche Krystallformen bekommen, so ist es klar, dass diese Krystallformen an mehreren Stellen wieder vorkommen müssen, und dies gilt nicht bloss für die Form des Augits, sondern auch für mehrere andere Krystallformen. Wenn diese Gründe in der Aufstellung des chemischen Mineralsystems befolgt werden, so bin ich überzeugt, dass sich in den Einzelheiten wenig Schwierigkeiten zeigen werden.

Verminderung des specif. Gewichts der Mineralien durch Schmelzen.

Deville [1]) hat die bekannten Versuche, welche ausweisen, dass die den Silicaten angehörigen, krystallisirten Mineralien durch Schmelzen zu Glas ein geringeres specif. Gewicht bekommen, durch neue bestätigt. Das Glas, welches häufig blasig ist, wurde zu einem feinen Pulver zerrieben und erst dann das specif. Gewicht davon bestimmt. Der Labrador in Krystallen veränderte beim Schmelzen bis zum Glas sein specif. Gewicht von 2,6894 zu 2,5255, der Feldspath von 2,561 zu 2,351, der Amphibol von 3,2159 zu 2,8256, der Pyroxen von 3,2667 zu 2,8055, und der Peridot von Fayo von 3,3813 zu 2,8517 (da der Peridot gewöhnlich unschmelzbar ist, so folgt daraus, dass der angewandte grösstentheils *fS* gewesen ist, welcher schmelzbar ist.

Daraus erklärt sich ein Theil des von Alex. Brongniart bemerkten Verhaltens des Porcellanthons, dass er, ungeachtet er sich durch Brennen zusammenzieht (in Folge des Zusammenbackens der Theile während des Erweichens), doch ein niedrigeres specif. Gewicht bekommt. Schwach durchgeglühetes, frisch bereitetes Porcellan hat 2,62 specif. Gewicht, völlig gebrannt hat es nicht mehr als 2,242. Hierdurch veranlasst hat G. Rose [2]) ähnliche Versuche mit dem Berliner Porcellanthon angestellt, und er ist dabei zu denselben Resultaten gekommen mit geringen Unterschieden in den Zahlen. Das Berliner Porcellan besteht aus Feldspath und Porcellanthon von Marl bei Halle, ohne dass ein anderer Zusatz gemacht

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 295.
2) Poggend. Ann. LXVI, 97.

wird. Der Feldspath hatte sein specif. Gewicht durch das Schmelzen um $1/10$ vermindert, der Porcellanthon, welcher nicht schmilzt, hatte doch sein specif. Gewicht durch das harte Brennen von 2,633 zu 2,564 vermindert. Wurde aber die Verminderung im specif. Gewicht des Porcellans durch das Brennen nach den angewandten Gewichten von diesen Körpern berechnet, so fiel es zu 2,518 aus, aber es war in der Wirklichkeit nur 2,452, woraus Rose den Schluss zieht, dass sich beim Porcellanbrennen der schmelzende Feldspath chemisch mit noch mehr Thonerde vereinigt und eine neue Verbindung hervorbringt, welche im halbverglaseten Zustand ein niedrigeres specif. Gewicht hat, als das Gemenge.

Künstlich hervorgebrachte Mineral-Pseudomorphosen.

Die Pseudomorphosen im Mineralreiche haben in den letzteren Jahren angefangen besonders studirt zu werden. Die Veranlassung dazu hat ohne Zweifel J. R. Blum's Werk: die Pseudomorphosen des Mineralreichs, Stuttgardt 1843, gegeben, worin dieser Gegenstand ausführlich behandelt wird. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 326, Haidinger's Bearbeitung desselben an, und nachher hat ihn Dana[1]) behandelt, dessen Arbeit ich hier für diejenigen erwähne, welche darin eine genauere Kenntniss von diesem interessanten Naturspiel zu nehmen wünschen.

Hier will ich nur einige Versuche von Stein[2]) anführen, um künstliche Mineral-Metamorphosen hervorzubringen. Er legte einen Krystall von

---

1) Silliman's Amer. Journ. of Science and Arts. XLVIII, 84.

2) Vortrag gehalten in der Sitzung der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Dresden. 20. Januar 1845.

Gyps vom Montmartre in eine Lösung von kohlensaurem Natron und erhielt ihn darin mehrere Wochen lang in einer Temperatur von + 50°; der Gypskrystall verwandelte sich, ohne Veränderung seiner Form, in einen Krystall von kohlensaurem Kalk, mit Erhaltung des Blätterdurchgangs in der Richtung der T-Fläche, und mit Erhaltung der auf den krummen Flächen des Gypskrystalls vorkommenden Streifen.

Die Verwandlung des Kalkspaths in Eisenoxyd in der Form des Kalkspaths mittelst einer Lösung von Eisenchlorid wollte nicht glücken, während sie dagegen leicht auszuführen war, wenn die Lösung mit einem Eisenoxydulsalze vermischt wurde welches zuerst kohlensaures Eisenoxydul bildete. Ein Krystall von Rothgülden, übergossen mit einer Lösung von Schwefelammonium, verwandelte sich in wenigen Stunden in Schwefelsilber mit völliger Erhaltung der Form. Ich erinnere hierbei an einen von mir vor vielen Jahren beschriebenen Versuch, bei dem krystallisirtes kohlensaures Eisenoxydul durch fortgesetztes Erhitzen in einem Strom von Schwefelwasserstoff in Magnetkies verwandelt wurde, mit Erhaltung der Form und der Durchgänge des Krystalls.

Pleochroismus bei Mineralien

Ueber die verschiedenen Farben, welche gewisse Mineralien in verschiedenen Richtungen zeigen, hat Haidinger[1]) eine aufklärende Arbeit mitgetheilt. Diese Mineralien zeigen verschiedene Farben in zwei Richtungen; und andere zeigen ungleiche Farben in drei Richtungen. Man hat dieses Phänomen Dichroismus, Trichoismus und

1) Poggend. Ann. LXV, 1.

Polychroismus genannt. Haidinger schlägt vor, das ganze Phänomen unter dem gemeinschaftlichen Namen *Pleochroismus* aufzufassen. Ich muss hier auf die Arbeit hinweisen, welche sich nicht zu einem kurzen Ausgang eignet.

Fremde Einmengungen in Mineralien.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 353, an, dass Scheerer, veranlasst durch seine Untersuchung über die Ursache des Schillerns beim Aventurin-Feldspath, die Ansicht geäussert hat, dass ähnliche Einmengungen in den meisten krystallisirten Mineralien, wie die von blättrigen Eisenoxydkrystallen in dieser Feldspathart, allgemein vorkommen dürften und die Ursache der fremden Stoffe sein könnten, welche bei den Analysen von Mineralien angetroffen werden. In Bezug darauf hat er eine mikroscopische Untersuchung [1]) mit verschiedenen krystallisirten Mineralien angestellt, wobei er eine 250fache lineare Vergrösserung anwandte und die Menge von fremden, theils regelmässig angeschossenen und theils unregelmässigen Körpern zeichnete, mit denen sich diese Krystalle durchstreut oder durchwebt zeigten.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind:

1. Gewisse Feldspäthe (d. h. Orthoklase, Oligoklase und Labradore) enthalten kleine mikroscopische Krystalle von Eisenoxyd und zuweilen auch wahrscheinlich von Titaneisen, regelmässig eingewachsen, aber in so geringen Quantitäten, dass das Fremde selten höher als auf ½ oder 1 Procent steigt.

2. Hypersthen, Bronzit, Diallag und Antho-

---

1) Poggend. Ann. LXIV, 163.

yllit schliessen zahlreiche Lamellen von dun-gefärbten Körpern ein, welche den metallischen himmer dieser Mineralien verursachen, beson-rs auf ihren deutlichen Durchgängen. Sie kön-n darin auf mehrere Procente steigen.

3. Die Farbe der gefärbten Feldspäthe rührt ufig von einer pulverförmigen Einmischung her, en Quantität aber in den meisten Fällen sehr ing ist.

Solche Mineralien, welche deutliche Durch-ge haben, sind am meisten diesen Einwach-gen ausgesetzt. Man thut daher wohl, wenn n ein Mineral vor seiner Analyse mit einem kroscop untersucht, welches jedoch nur dann e Dienste leistet, wenn das Eingewachsene e andere Farbe oder Strahlenbrechung hat. Bei urchsichtigen Mineralien hört die Anwendbar-t desselben ganz auf.

Phosphorsaure Basen als fremde Einmengung in Mineralien.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 6, der Versuche von Fownes, welche auszu-sen scheinen, dass Phosphorsäure in verschie-en Urgebirgsarten und Vulkan-Producten vor-mme. Kersten [1]) hat nun Untersuchungen an-tellt, um diese Angabe zu prüfen, zum Theil t Gebirgsarten von denselben Fundorten, wo-r sie Fownes untersuchte, und worin er keine osphorsäure entdecken konnte. Er schmolz die einem feinen Pulver geriebene Gebirgsart mit Theilen reinem kohlensauren Natron, löste die sse in Wasser, sättigte die filtrirte Lösung mit lpetersäure, verdunstete bis zur Trockne, löste Wasser und prüfte die Lösung mit salpetersau-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 266.

rem Silberoxyd und mit anderen auf
säure gebräuchlichen Reagentien, ohne
davon zu erkennen.

Elsner[1]) hat mit vulkanischen G
ein ähnliches Resultat erhalten.

Sullivan[2]) hat, in Bezug auf die
henden Angaben, Versuche mit einem
gegengesetzten Resultate mitgetheilt.
dass die Ursache, weshalb die Auffi
Phosphorsäure missglückt sei, in der A
einer zu geringen Quantität von der M
um so sehr kleine Mengen aufzufinden
der Reactionsprobe, welche auch nicht
Phosphorsäure ausfällt, wozu ohne Z
petersaures Silber gehört. Er wendet
Unzen von dem Mineral an, welches
phorsäure untersucht werden soll, und
selbe mit Eisenoxyd aus einer Lösung
säure. Seine Versuche scheinen unter
Leitung angestellt zu sein.

Seine Methode ist folgende: Solch
lien, welche sich durch Säuren zersetz
werden zuerst geglüht, dann in Salzsä
löst, die Lösung zur Trockne verdu
Rückstand mit einigen Tropfen Salzsä
feuchtet und in Wasser aufgelöst. Ist
sung nicht eisenhaltig, so wird ein wenig
rid hinzugefügt und dann die Lösung
saurem Kali vermischt, bis die freie
vollkommen dadurch gesättigt worden ist
das in der Essigsäure unlösliche pho

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 315.
2) Phil. Mag. XXVII, 161.

Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Ist das Mineral nicht in Säuren auflöslich, so wird es mit kohlensaurem Natron geglüht und auf die gewöhnliche Weise zur Abscheidung der Kieselsäure behandelt, worauf man die Behandlung mit essigsaurem Kali damit vornimmt. Der Niederschlag wird auf Phosphorsäure auf trocknem Wege vor dem Löthrohre mit Eisen und Borsäure geprüft, auf nassem durch Auflösen und Vermischen theils mit schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak, theils mit salpetersaurem Silberoxyd.

Bei dieser gut ausgedachten Prüfungsmethode kann jedoch die Bemerkung gemacht werden, dass ein geringer Gehalt an Phosphorsäure dadurch ganz verfehlt werden kann, wenn die Probe sehr eisenhaltig ist, und zwar aus dem S. 282 angegebenen Grunde, indem nämlich eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd eine gewisse Portion basisches phosphorsaures Eisenoxyd aufgelöst zu erhalten vermag.

Sullivan hat Granit, Gneiss, Schieferarten älterer und neuerer Bildung, vulkanische Producte, älteren Sandstein, jüngere Arten von Kalksteinen, Olivin, Hornblende, Augit und Glimmer untersucht, und in allen hat er Spuren von Phosphorsäure gefunden. Merkwürdig ist es, dass er auch im Tinkal (natürlichen Borax) bis zu 2 Proc. Phosphorsäure fand, so wie auch im Datholit, sowohl europäischen als auch amerikanischen Ursprungs.

R. D. Thomson [1]) hat eine Menge von Versuchen über den Gehalt an Phosphorsäure in meh-

---

1] Phil. Mag. XXVII, 310.

reren Arten von erdigen Mineralien angeführt, und hat in fast allen Phosphorsäure gefunden.

Fluor in Gebirgsarten.

Bei seinen Versuchen über die Phosphorsäure in Gebirgsarten nahm Sullivan auch eine Prüfung auf Fluor darin vor 1), und fand diesen Körper darin fast eben so allgemein verbreitet, wie die Phosphorsäure. Seine Methode zur Entdeckung des Fluors in Mineralien, welche nicht von Säuren aufgelöst werden, besteht darin, dass er sie mit Alkali glüht, die Masse in so wenigem Wasser wie möglich auflöst, die Lösung filtrirt und in einem Platintiegel mit Salzsäure übersättigt, um Kohlensäure auszutreiben, welche er völlig aus der Flüssigkeit abdunsten lässt. Dann wird die Flüssigkeit mit kohlensäurefreiem Ammoniak, welches zu diesem Zweck in einer Flasche über Kalkhydrat gestanden hat, bis zur schwachen Uebersättigung vermischt, in eine Flasche gegossen, ein wenig Chlorcalcium hinzugesetzt, die Flasche verschlossen und 24 Stunden ruhig stehen gelassen, wobei sich allmälig ein Niederschlag ansammelt, welcher Fluorcalcium ist, häufig verunreinigt mit phosphorsaurer Kalkerde, worin aber der Gehalt an Fluor durch die gewöhnliche Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Aetzung einer darüber gelegten Glasplatte entdeckt wird.

Neue Mineralien. Schwefelkobalt.

Middleton 2) hat ein für das Mineralreich neues Schwefelkobalt = Ċo beschrieben, welches im westlichen Theil von Hindostan bei Rajpootana vorkommt, einem Fundorte, welcher wegen seines

---

1) Phil. Mag. XXV, 229.

2) Chem. Gaz. Nr. 77. p. 23.

Reichthums an Erzen, besonders Schwefelkupfer, Kupfervitriol und Alaun, merkwürdig ist. Das Schwefelkobalt kommt da in grosser Reinheit vor, morph, theils in Gestalt von Bändern und eingestreuten Körnern. Farbe stahlgrau mit einem Stich ins Gelbe. Es wird von Magnetkies begleitet, aber dieser ist immer so abgesondert, ss er aus dem Pulver vollständig mit einem Magnet ausgezogen werden kann, und beträgt ungefähr 9,22 Proc. von dem Pulver.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kobalt	64,64	1	64,744
Schwefel	35,36	1	35,256.

Er soll von indischen Juvelirern angewandt rden, um dem Golde eine feine rosenrothe rbe zu geben.

Damour [1]) hat ein neues Mineral beschrieben, lches er *Dufrénoysit* nennt, zu Ehren des Mineralogen Dufrénoy. Es kommt in Dolomit auf St. Gotthard vor, bandähnliche feine Gänge bil-d, begleitet von Realgar, Auripigment, Zinkde und Schwefelkies. In der Farbe ist es Kupferglanze ähnlich, und zuweilen kommt in Granat-Dodecaëdern krystallisirt vor. Es ört also dem regulären System an. Dufrénoysit.

Es ist grau, metallglänzend, spröde, von harzlichem Bruche, ohne Durchgänge, gibt ein braunes Pulver, hat 5,549 specif. Gewicht, ilzt vor dem Löthrohre leicht zuerst mit dem ch nach Schwefel und darauf nach Arsenik. einem verschlossenen Gefässe gibt es sublimir-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 379.

tes rothes Schwefelarsenik in Tropfen. Von Flüs sen wird es zu einem farblosen Glas aufgelöst Auf der Kohle gibt es durch starkes Blasen ei Bleikorn. Von Salzsäure, Salpetersäure und ka stischem Kali wird es angegriffen, wenn man damit kocht. Es besteht aus:

Schwefel	22,49
Arsenik	20,69
Blei	55,40
Silber	0,21
Kupfer	0,31
Eisen	0,44

$= \acute{P}b^{2}\overset{'''}{A}s$ oder $\acute{P}b\overset{''}{A}s + \acute{P}b$. Es hat also ei ähnliche Zusammensetzung wie ein Federerz, welchem das Arsenik gegen Antimon ausgewec selt wäre.

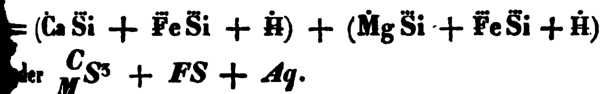
Xylit. Hermann[1]) hat ein Mineral von einem u bekannten Fundorte untersucht, welches sich der Sammlung des russischen Generals Strug wschtschikoff fand, und welches er weg seiner äusseren Aehnlichkeit mit Holz *Xylit* gena hat. Es wird von einer Kupferlasur beglei was Veranlassung zu der Vermuthung gibt, d es vom Ural herstammt. Es ist dem sogenann Bergholz ähnlich, hat eine nussbraune Farbe eine feinfasrige Textur, aber die Fasern sind ter einander etwas verwickelt. Es lässt in Stücke sprengen, welche eine geringe Bi samkeit haben. Es ist undurchsichtig, schimmer hart wie Kalkspath. Hat 2,935 specif. Gewi

Vor dem Löthror gibt es Wasser und sch an den äussersten Rändern zu einer schwa

1) Journ. für pract. Chem. XXXIV, 180.

Masse. Mit ein wenig Soda gibt es ein schwar-
zes Glas. Mit vieler Soda geht ein Theil in die
Kohle und man erhält reducirtes Eisen. Mit Bo-
rax wird ein stark durch Eisen gefärbtes Glas
erhalten. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kieselsäure	44,06	4	44,89
Eisenoxyd	37,84	2	38,89
Kalkerde	6,58	1	6,83
Talkerde	5,42	1	6,02
Kupferoxyd	1,36	—	—
Wasser	4,70	1	4,37,



$= (\dot{C}a\,\dddot{S}i + \dddot{F}e\,\dddot{S}i + \dot{H}) + (\dot{M}g\,\dddot{S}i + \dddot{F}e\,\dddot{S}i + \dot{H})$

oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{M}S^3 + FS + Aq.$

Hermann [2]) hat ferner ein Mineral beschrie- Stroganowit.
ben, welches er *Stroganowit* nennt, zu Ehren des Grafen Stroganow. Es findet sich in Geschieben im Flusse Slüdänka in Daurien. Das Mineral bildet krystallinische Massen von hellgrüner Farbe und deutlichem blättrigen Bruch, mit Durchgängen in zwei Richtungen, die mit einander einen rechten Winkel machen. Das Mineral zerfällt leicht beim Zerbrechen in etwas gewundene 4seitige prismatische Stücke. Auf den Durchgangsflächen hat es zwischen Fett- und Glasglanz. Querbruch uneben und schimmernd. Es ist durchscheinend, hier und da halbdurchsichtig. Die Härte ist gleich mit der des Apatits und das specif. Gew. = 2,79.

Vor dem Löthrohr gibt es eine geringe Spur von Wasser. In der Zange wird es zuerst weiss,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 177.

dann schmilzt es mit Aufblähen zu einer weissen Masse. Mit Soda gibt es ein trübes, blasiges Glas. Löst sich leicht in Borax und mit starkem Brausen. Salzsäure zersetzt es mit Brausen und lässt Kieselsäure pulverförmig ungelöst zurück.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kieselsäure	40,58	3	39,72
Thonerde	28,57	2	29,46
Kalk	20,20	3	24,49
Natron	3,50		
Kohlensäure	6,40	1	6,38
Eisenoxydul, Manganoxydul	0,89		
	100,14		



$= \dot{Ca}\ddot{C} + \frac{\dot{Ca}^2}{\dot{Na}^2}\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$. Man könnte sagen es sei Paranthin, worin 1 At. Kalkerde mit Kohlensäure verbunden ist.

Groppit. L. Svanberg[1]) hat ein neues Mineral aus dem Kalkbruch zu Gropptrop in W. Wingåkers Kirchspiel beschrieben, dem er den Namen nach dem Fundorte gegeben hat.

Es bildet eine rosenrothe bis braunrothe, krystallinische Masse, ähnlich dem Rosit (Jahresb. 1842, S. 171), hat einen deutlichen grossblättrigen Durchgang, nach welchem es sich mit Leichtigkeit spalten lässt, und ausserdem hat es zwei andere, weniger deutliche Durchgänge. Der Querbruch ist splittrig. Das Mineral ist spröde und sein Strich hell. Die Härte liegt zwischen der des Gypses und der des Kalkspaths = 3,5. Spe-

1) Öfversigt af K. V. Acad. Förh. III, 14.

cif. Gewicht = 2,73. In dünnen Splittern ist es halb durchsichtig. Es bildet Drusen im Kalkstein, welche aussen mit einem fein schuppigen Glimmer überzogen sind.

Vor dem Löthrohre gibt es Wasser, wird in der Zange zuerst weiss, zeigt an dünnen Kanten Merkmahle von Schmelzung, ohne sich jedoch zu einer Kugel bringen zu lassen. Wird von Borax leicht und mit Brausen aufgelöst. In Phosphorsalz löst es sich schwierig mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Mit wenig Soda schmilzt es zu Glas, und mit viel erhält man eine schlackige Masse.

Das Mineral wurde durch Glühen mit kohlensaurem Natron analysirt und dadurch folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselsäure	45,008	Sauerstoff 23,411	
Thonerde	22,548	10,540	11,457
Eisenoxyd	3,063	0,919	
Kalkerde	4,548	1,293	6,922
Talkerde	12,283	4,758	
Kali	5,227	0,886	
Natron	0,215	0,055	
Wasser	7,110	. . . .	6,310
Unzersetzt	0,131		
	100,213.		

Die Zusammensetzung des Minerals kann durch $+ 2AS + Aq$. ausgedrückt werden. Diese Verbindungsart kommt bereits in dem Gigantholit vor, worin aber die Base hauptsächlich Eisenoxydul ist, während sie hier hauptsächlich Talkerde ist.

Aspasiolit. Scheerer[1]) hat bei Kragerö in Norwegen ein neues Mineral entdeckt, welches er Aspasiolit nennt. Es kommt hier zusammen mit Dichroit, Quarz, Feldspath und Glimmer vor.

Der Aspasiolit fand sich nur in wenigen, einigermassen ausgebildeten Krystallen, aber diese hatten die Krystallform des Dichroits. Er hat eine grüne Farbe von mehreren, meistens hellen Nüancen, zuweilen jedoch ins Braune übergehend. Wohl ausgetrocknet und luftfrei hat er 2,764 specif. Gewicht. Er ist wenig härter als Kalkspath, unschmelzbar, gibt Wasser beim Glühen und reagirt vor dem Löthrohre mit Flüssen hauptsächlich nur auf Eisen und Kieselsäure.

Der neben dem Aspasiolit vorkommende Dichroit ist blassblau, sich ins Violette ziehend, zuweilen ganz farblos und dann dem sogenannten Fettquarz ähnlich. Er hat die gewöhnliche Krystallform des Dichroits. Scheerer analysirte beide und fand sie zusammengesetzt aus

	Aspasiolit	Dichroit
Kieselsäure	50,90	50,44
Thonerde	32,38	32,95
Talkerde	8,01	12,76
Kalkerde	Spur	1,12
Eisenoxydul	2,32	0,96
Wasser	6,73	1,02
Spur von Mangan		

Die Formel des Dichroits nähert sich hinreichend $\dot{M}g^2\dddot{S}i + 2\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}i$ + oder $\bar{M}^2S^3 + 6\bar{A}S$; aber die Analyse des Aspasiolits gibt keine Formel.

Mit wenig Unterschied in den übrigen Be-

1) Öfversigt af K. Vet. Akad. Förh. III, 27.

standtheilen enthält der Aspasiolit nur $\frac{2}{3}$ so viel Talkerde, aber dagegen einen wesentlichen Wassergehalt, der fast 7 Mal grösser ist als im Dichroit.

Es ist klar, dass in dieser Abweichung etwas enthalten sein muss, was die Isomorphie beider Mineralien veranlasst. Beim Nachdenken über dieses Verhältniss wurde Scheerer zu der schon S. 54 angeführten Entdeckung einer neuen Ursache für die Isomorphie chemischer Verbindungen geführt, nämlich zu der, dass 1 Atom Talkerde durch 3 Atome Wasser isomorph ersetzt werden kann. Ich will hier einen von den vielen Belegen anführen, womit Scheerer dieses Verhältniss nachgewiesen hat.

Der Serpentin kommt bei Snarum in Norwegen krystallisirt vor und hat die Krystallform des Peridots. Scheerer hat sehr gültige Gründe angeführt, dass diese Krystallform keine Pseudomorphose sein könne. Aber der Peridot ist wasserfreies $\dot{Mg}^3\ddot{Si}$, und der Serpentin ist ein wasserhaltiges Mineral, welches im Verhältniss zur Talkerde mehr Kieselsäure enthält als jener. Schlägt man in Rammelsberg's bekanntem Handwörterbuch den Artikel Serpentin auf, so erfährt man, dass keine Analyse vom Serpentin weder zu einer chemischen Formel noch zu einer bestimmten und gleichen Zusammensetzung für den Serpentin von verschiedenen Fundorten geführt hat. Scheerer berechnete nun nicht weniger als 13 von diesen Analysen, und es zeigte sich, dass wenn ein Drittheil von dem Sauerstoff des in dem Serpentin enthaltenen Wassers zu dem der Talkerde addirt wird, die Summe eben so gross wird, wie der Sauerstoffgehalt in der Kieselsäure, ganz so wie dies

in dem Peridot der Fall ist, und der Serpentin ist ein Gemenge von 2 isomorphen basischen Talkerdesilicaten, nämlich $\dot{M}g^3\dddot{S}i$ und $\dot{M}g^2\dddot{S}i + 3\dot{\bar{H}}$, die man niemals gleich zusammengesetzt erhält weil sich diese isomorphen Körper mit einander nach allen möglichen Verhältnissen mischen können, wie es eben bei isomorphen Salzen gewöhnlich ist.

Als dieses auf den Aspasiolit und Dichroit angewandt wurde, so wurde es klar, dass wenn der Dichroit $= \dot{M}g^2\dddot{S}i + 2\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}i$ ist, so ist der Aspasiolit ein zusammen krystallisirtes Gemenge von den beiden isomorphen Doppelsilicaten: $\dot{M}g^2\dddot{S}i + 2\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}i$ und $\dot{M}g\dddot{S}i\dot{\bar{H}}^3 + 2\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}i$, was in keinem bestimmten Verhältnisse statt zu finden braucht. Der Wassergehalt in dem Kragerö-Dichroit selbst zeigt, dass er ein wenig $\dot{M}g\dddot{S}i + 3\dot{\bar{H}}$ anstatt $\dot{M}g^2\dddot{S}i$ enthält, und es ist nach dem Wassergehalte leicht zu berechnen, wie viel davon ein jeder enthält.

Ich muss hinzufügen, dass diese Betrachtungen eine wesentliche Veränderung in den Ansichten veranlassen, welche wir bisher über mehrere wasserhaltige Talkerdesilicate gehabt haben, bei denen wir in mehreren ein Talkerdesilicat annahmen, verbunden mit Talkerdehydrat, welches mehr Wasser enthält, als das Hydrat der Talkerde in isolirter Form aufnimmt.

Damourit. Delesse[1]) hat ein neues Mineral beschrieben, welches er *Damourit* nennt, zu Ehren des Mineralogen Damour. Es kommt bei Pontivy vor, wo

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 248.

es Zwischenräume zwischen den hier vorkommenden Disthenen ausfüllt, dessen Krystalle oft 1 Decimeter Länge und 1 Centimeter Breite haben. Wo mehrere von diesen zusammenliegen, wird der Zwischenraum mit Damourit in Gestalt einer weissen, schuppigen, perlmutterglänzenden Masse augefüllt, welche nicht selten in die geöffneten Durchgänge des Disthens eindringt und den Krystallen von diesem oft so anhängt, als wenn die Damouritschuppen ein Stück weit hinein gedrungen wären. Häufig sind diese jedoch scharf an der Krystallfläche begränzt und zuweilen durch eine dünne Schicht von Ocher davon getrennt. Der Damourit in grösseren Fragmenten zieht sich ins Gelbe, ist durchscheinend, aus Schuppen zusammengewebt, welche eine sternförmige Zusammenfügung haben; jede Schuppe davon ist völlig durchsichtig, aber man kann daran keine regelmässigen Kanten und Ecken entdecken. Sie lassen sich leicht trennen, aber in einem Mörser lassen sie sich nicht leicht zu einem Pulver reiben, weil die Mörserkeule leicht über die Schuppen hinweggleitet. Er ist zart aber nicht fettig anzufühlen, weniger hart als Flussspath, aber er ritzt Talk. Die reinsten Schuppen haben 2,792 specif. Gewicht. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume geben sie Wasser beim Glühen in einem Rohr. Durch stärkeres Erhitzen werden sie undurchsichtig, weiss und aufgebläht. Sie schmelzen schwierig zu einem weissen Email und leuchten stark beim Brennen. Mit Kobaltoxydsalz geben sie beim strengen Glühen ein reines Blau. In Borax lösen sie sich leicht mit schwacher Eisenfarbe. Mit Phosphorsalz geben sie ein farb-

loses Glas (perle cristalline incolore) oh
male von Kieselskelett. Mit Soda gebe
Glas, welches ungelöste Theile enthält,
Auflösung mehr Soda nicht beiträgt. A
blech geben sie mit Soda kein Grün.
und Königswasser lösen sie nicht auf,
concentrirter Schwefelsäure werden sie
Glühen zersetzt, indem Kieselsäure in Ge
Schuppen zurückbleibt. Nach dem Glü
den sie nicht von der Säure angegriffe
Damourit wurde zusammengesetzt gefund

Kieselsäure	45,22	Sauerstoffgehalt = 23,
Thonerde	37,85	17,
Eisenoxyd	Spur	
Kali	11,20	1,
Wasser	5,25	4,



$= \dot{K}\,\ddot{S}i + 3\dddot{Al}\,\ddot{S}i + 2\dot{H}$ oder $= KS^3 + 3AS$

Er hat einige Aehnlichkeit mit dem
aber dieser enthält Kalk, anstatt Kali,
gleicher Proportion gegen Thonerde na
säure.

Glaucophan. Hausmann hat ein Mineral von d
Syra, eine der Cycladen, beschrieben, und
dermann hat es analysirt. Es kommt
cinthrothem Granat, grünem Strahlstein,
grüner Hornblende und mit Glimmer
zeichnet sich durch seine hellblaue Fa
weshalb es *Glaucophan* genannt worden
ist krystallinisch blättrig; die Krystallform
nicht genau bestimmt werden, aber es bild
dünne, unregelmässige, schiefe, sechsseiti
men, die der Länge nach gestreift sind.
durchscheinend, ins Undurchsichtige übe
Das Pulver davon ist graublau. Specif.

= 1,08. Härte = 5,5. Es ist spröde und das Pulver davon wird etwas vom Magnet gezogen. Vor dem Löthrohr wird es rasch gelbbraun. Schmilzt leicht und ruhig zu einem schmutzig olivengrünen Glas. Mit Flüssen gibt es Eisenreactionen. Besteht aus

Kieselsäure	56,49
Thonerde	12,23
Eisenoxydul	10,91
Manganoxydul	0,50
Talkerde	7,97
Kalkerde	2,25
Natron (Spur von Kali) .	9,28
	99,63

$= \dot{R}^3 \ddot{Si}^2 + 2 \dddot{Al} \ddot{Si}^2$. $\dot{R}$ wird von Natron, Talkerde, Eisenoxydul, Kalk und Manganoxydul ausgemacht.

Lavinio di Medici-Spada hat ein Mineral als neu bestimmt, welches in den Smaragdgruben im Musso-Thale in N. Granada in S. Amerika vorkommt. Er hat ihm den Namen *Parisit* gegeben, nach I. I. Paris, dem gegenwärtigen Besitzer der Grube. Das Mineral ist von Bunsen[1]) beschrieben und analysirt worden. Es kommt in Krystallen vor, welche sehr spitze Bipyramidal-Dodecaeder bilden, mit Seitenkanten von 120° 34° und Grundkanten von 164° 58′, entsprechend dem Achsen-Verhältniss = 1 : 0,1542. Die Farbe ist braungelb, ähnlich der von gewissen Zinkblenden. Der Strich weissgelb. Specif. Gewicht = 4,35. Die Härte liegt zwischen Flussspath und Apatit. Es hat einen sehr deutlichen Durchgang, parallel Parisit.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIII, 147.

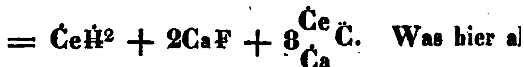
mit der Horizontalfläche, und weniger d mit den Pyramidalflächen. Der Bruch kle lig, glasglänzend, die deutliche Durchga stark spiegelnd mit einem Schein von Pe glanz. Die Pyramidalflächen sind der Qu fein gestreift und spiegeln schwach.

Das Mineral wird etwas schwierig von S mit Brausen aufgelöst. Vor dem Löthr es Wasser, wird zimmetbraun und sprö es lässt sich nicht schmelzen. Mit Borax ein klares Glas, gelb in der Wärme un nach dem Erkalten.

Bunsen hat für die Analyse dieses eigene, sehr sinnreiche Methoden, und für rechnung der Resultate ein eignes Berec princip angewandt, welches er näher angil auf ich aber hier nur hinweisen muss, u zu weitläufig zu werden.

Der Parisit wurde zusammengesetzt den aus

Kohlensäure	23,51		23,64	
Ceroxydul	52,36	79,04	52,89	7
Kalkerde	3,17		3,15	
Ceroxydul	7,08	9,46	7,37	
Wasser	2,38		2,42	
Fluorkalium		11,51		1
		100,01		10



$= \dot{C}e\dot{H}^2 + 2CaF + 8\,{}^{\dot{C}e}_{\dot{C}a}\,\ddot{C}$. Was hier al

oxydul, $\dot{C}e$, angegeben worden ist, enthä Einmengung von Lanthanoxyd und Didymo unbekannter Quantität.

Hermann[2]) hat in der vorhin erwähnten Struguwschtschikoff'schen Sammlung eine 2 Pfund wiegende Stufe von antimonsaurem Bleioxyd gefunden, aber leider ohne angegebenen Fundort. Es bildete eine schwefelgelbe Masse von dichtem, flachem, fettglänzendem Bruch. Andere Theile davon waren erdig und die Farbe derselben bald grau, bald grün, bald schwärzlich, zuweilen marmorirt. Die dichten Theile hatten die Härte vom Flussspath. Specif. Gewicht = 4,60 bis 4,76. Das Mineral gibt im Kolben Wasser, und wird dabei tiefer gelb. Auf Kohle wird es zu Antimonblei reducirt ohne den Geruch nach Arsenik. Es wird zersetzt, wenn man es mit Natronhepar, die mit Natron versetzt worden ist, glüht, so dass Wasser nachher Natrium-Sulfantimoniat auflöst. Aber das unaufgelöste Schwefelblei wurde nicht frei von Antimon gefunden. Durch Salpetersäure wurde es in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, welches sich in kaustischem Natron auflöste und aus der Lösung schlug Schwefelwasserstoff Schwefelblei nieder, wobei von Neuem Natrium-Sulfantimoniat aufgelöst blieb. Das Antimon wurde durch Salzsäure als Schwefelantimon ausgefällt, welches nach dem Abtreiben des Schwefel-Ueberschusses gewogen wurde. Der Schwefelgehalt darin wurde dann durch Oxydation auf nassem Wege bestimmt, durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Chlorbarium. Aber es sind keine andere Zahlen als die im Endresultat angegeben worden, nämlich

Antimonsaures Bleioxyd.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 179.

Bleioxyd	61,83
Antimonsäure	31,71
Wasser	6,46



$= \dot{P}b^3 \ddot{\ddot{S}}b + 4\dot{H}$.

Struvit. Ulex [1]) hat ein Mineral neuerer B schrieben, welches er *Struvit* nennt, zu um die Mineralogie verdienten russisch Struve in Hamburg. Es wurde beim des Grundes für die Wiederaufbauung colai-Kirche in Hamburg gefunden, in musartigen Masse von mehreren Fussen M welche offenbar von verwesetem animali ger, verwandelt in die feinste Schwarz gemacht wird. Das Mineral fand sicl zahlloser Menge in einzelnen Krystallen welche regelmässig und wohl ausgebil ungefähr ½ Zoll lang und ¼ Zoll breit. stalle gehören zu dem sogenannten 2 u rigen System, haben grosse Aehnlichk peterkrystallen und sind an beiden Enden Sie sind durchsichtig mit einem Stich oder Grünliche, und bestehen aus ph rer Ammoniak-Talkerde $= \dot{M}g^2 \ddot{\ddot{P}} + \dot{N}$ Offenbar sind sie aus der phosphorsaure in den thierischen Abfällen gebilde welche Ammoniak aufgenommen und si laufe einer langen Zeit daraus zu Kryst sammelt hat.

Kryptolit. Wöhler [2]) hat in dem derben Apati dal, besonders in dem, dessen Farb

---

1) Afversigt af K. Vet. Acad. Förk. III, 32.
2) Götting. gel. Anzeigen. 1846. S. 19.

Rothe ziehen, ein neues Mineral eingewachsen gefunden, welches er *Kryptolit* nennt, von κρύπτος, verborgen. Dieses Mineral wird erhalten, wenn man ganze Stücke von dem röthlichen Apatit in Salpetersäure auflöst, wobei verschiedene Mineralien in feinen Krystallen unaufgelöst zurückbleiben. Diese sind: Kryptolit in Linien langen, parallel mit einander eingewachsenen Krystallen, Magneteisen, Hornblende und ein hyacinthrothes Mineral. Die Krystalle vom Kryptolit lassen sich daraus auslesen. Unter einem stark vergrössernden Mikroscope zeigen sie sich als weingelbe, durchsichtige, sechsseitige Prismen, welche 4,6 specif. Gewicht haben.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Mineral und erstarrt damit zu einer trocknen erdigen Masse.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus

Ceroxyd	73,70
Eisenoxydul	1,51
Phosphorsäure	27,37
	102,58.

Der Gewichts-Ueberschuss rührt davon her, dass das Mineral Ceroxydul enthält, welches bei der Analyse als Ceroxyd gewogen worden ist. Das Resultat kommt der Formel $\dot{C}e^5\dddot{\dot{P}}$ so sehr nahe, dass man es wohl als entschieden ansehen kann, dass das Mineral hauptsächlich von dieser Verbindung ausgemacht wird.

Das hyacinthrothe Mineral enthält ebenfalls Cerium, aber die Quantität reichte zu keiner genaueren Untersuchung hin.

Bekannt gewesene Mineralien: a) Nichtoxydirte. Zwillings-Krystall von Silber.

G. Rose [1]) hat einen merkwürdigen : krystall von Silber beschrieben und abg und diese Beschreibung mit Betrachtu die in das reguläre System gehörenden : krystalle begleitet.

Diamant. Neuer Fundort dafür.

Glocker [2]) hat Nachrichten über aufgefundene Lagerstelle für Diamanten lien mitgetheilt, nämlich in der Landscl bei Cachoeira und am Ursprunge des Flu chen Namens, wo sie in Vertiefungen d gefunden werden.

Sterne darin.

Descloizeaux [3]) hat ein eigent Lichtbrechungs-Phänomen an zwei Dian schrieben und gezeichnet. Diese Diama ten in einer gewissen Richtung, der e sechsstrahligen Stern und der andere eine regelmässig vertheilten dunklen Feldern b Figur, die mit einem Kleeblatt vergliche kann.

Riess [4]) hat gezeigt, dass auch der wenn er durch Aussetzen an das Sonne Eigenschaft erhalten hat, im Dunklen me nuten lang zu leuchten, das Licht sogleic wenn man ihn den rothen Strahlen auss

Schwefelcadmium.

Descloizeaux [5]) hat die Krystallfo natürlichen Schwefelcadmiums, des Green schrieben und gezeichnet. Er hält die G desselben für ein reguläres sechsseitige

---

1) Poggend. Ann. LXIV, 533.
2) Journ. für pract. Chem. XXXV, 512.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 301.
4) Poggend. Ann. LXIV, 334.
5) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 326.

welches einen leichten und deutlichen Durchgang
hat, parallel mit der ebenen Endfläche, und weni-
r deutliche Durchgänge, parallel mit den Seiten-
chen des Prisma's. Seine gewöhnliche Form ist
n sechsseitiges Prisma, welches mit Facetten von
wei bis drei abgebrochenen sechsseitigen Pyra-
iden endigt, deren Spitze durch eine Fläche er-
t ist.

Das von Breithaupt benannte Mineral Kyro- Kyrosit.
aus der Briccius-Grube ist von Scheidhauer[1])
alysirt worden, welcher es zusammen gesetzt
nd aus

Schwefel	53,05
Eisen	45,68
Kupfer	1,41
Arsenik	0,93.

Die Veranlassung zu dem eigenthümlichen Na-
n für dieses Mineral ist seine stark ins Weisse
lende Farbe. (Breithaupt berechnet dafür
Formel $129\,\overset{\prime\prime}{Fe} + 4\,\overset{\prime}{Cu} + Fe\,As$). Diese For-
hat keine besondere Wahrscheinlichkeit. Natür-
er ist es, dasselbe als einen Schwefelkies zu
achten, welcher durch eine Verbindung von
hwefeleisen mit Schwefelkupfer und mit Miss-
el verunreinigt ist, welcher letztere seine Farbe
rsacht hat.

Scheidhauer[2]) hat ferner das von Breit- Cuban.
upt benannte Mineral Cuban (Jahresb. 1845,
279, und 1846, S. 335) untersucht. Dasselbe
ein Kupferkies, und besteht aus 34,78 Schwe-
, 42,51 Eisen und 22,96 Kupfer mit einer Spur

---

1) Poggend. Ann. LXIV, 282.
2) Das. p. 280.

von Kupfer $= 2\overset{\prime}{Fe} + \overset{\prime}{Cu}$, wodurch es sich also von dem gewöhnlichen Kupferkies darin unterscheidet, dass sich das Kupfer darin auf der höheren Schwefelungsstufe befindet. Breithaupt vermuthet, dass es eine Verbindung von $6\overset{\prime}{Fe} + \overset{\prime}{\bar{Cu}}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$ sei, was keineswegs unwahrscheinlich ist.

Kupferglanz. Scheerer[1]) hat zwei Arten von Kupferglanz aus Norwegen untersucht, beide von normaler Zusammensetzung, aber von ungleichem specif. Gewicht. Das eine, aus dem Säter-Thale, war amorph und hatte das gewöhnliche specif. Gewicht = 5,795. Das zweite, aus Tellemarken, hatte einen vollkommenen Durchgang und 5,521 specif. Gewicht. Dieser Blätter-Durchgang und das specif. Gewicht stimmen nicht mit denen der gewöhnlichen Formen von Schwefelkupfer überein, welches nach den natürlichen Krystallen in das rhombische System gehört, und nach dem Schmelzen Krystalle gibt, die dem tesseralen System angehören. Scheerer vermuthet daher, dass das Schwefelkupfer trimorph sein möchte.

Wismuthglanz. Scheerer[2]) hat Wismuthglanz bei Gjellebäk in Norwegen, nicht weit von dem bekannten Marmorbruch, gefunden. Er kommt mit Schwefelkies, Kupferkies und Bleiglanz vor, und ist mit ein wenig Kupfer, Eisen und Blei verunreinigt.

Zundererz. Hausmann[3]) hat gezeigt, dass das sogenannte Zundererz, das dem Zunder ähnlich zusammengewebte, biegsame Antimonerz, keine bestimmte Art von Antimonverbindung ist, sondern von

---

1) Oeversigt af K. Vet. Acad. Förh. II, 84.
2) Poggend. Ann. LXV, 299.
3) Journ. f. pract. Chemie. XXXV, 49.

nem Gewebe feiner Krystalle von mehreren ver-
iedenen Verbindungen ausgemacht wird. Als
Beispiel wurde das dunkle Zundererz, welches
r mehreren Jahren aus der Grube Catharina
ufang bei Andreasberg erhalten wurde, unter
Wöhlers Leitung von Bornträger analysirt,
elcher es bestehend fand aus

Schwefel	19,57
Arsenik	12,60
Antimon	16,88
Silber	2,56
Blei	43,06
Eisen	4,52
	99,19

dass es aller Wahrscheinlichkeit nach ausge-
cht wird von

Federerz $\dot{P}b^2 \left\{\begin{matrix}\dddot{S}b \\ \dddot{A}s\end{matrix}\right.$ 82,04

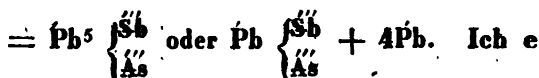
Rothgülden $\acute{A}g^5 \dddot{S}b$ . . . 4,34

Misspickel $\acute{F}e \acute{A}s$ . . . . 13,46.

Kerndt [1]) hat einen Geokronit aus der Blei- Geokronit.
nzgrube bei Pietra Santa, Val di Castello in
oskana, beschrieben und analysirt. Er ist kry-
llisirt und gehört in das 2 und 2gliedrige Sy-
m. Die Krystalle sind von Kerndt genauer
timmt und gezeichnet. Die Analyse gab:

		Nehmen auf Schwefel:	
Schwefel	17,324		
Arsenik	4,723	3,03	6,66
Antimon	9,686	3,63	
Blei	66,545	10,35	11,65
Kupfer	1,153	0,30	
Eisen	1,735	1,00	
	101,166.		

1) Poggend. Ann. LXV, 302.



$= \dot{P}b^5 \left\{\begin{matrix} \overset{'''}{S}b \\ \overset{'''}{A}s \end{matrix}\right.$ oder $\dot{P}b \left\{\begin{matrix} \overset{'''}{S}b \\ \overset{'''}{A}s \end{matrix}\right. + 4\dot{P}b$. Ich e
hierbei an den von Sauvage (Jahresb. S. 185) untersuchten arsenikfreien Geokroı Meredo in Gallizien.

Nickel-Antimonglanz. Rammelsberg[1]) hat einen Nickel-Aı glanz vom Harz, aus der Grube Fürstin El Albertine bei Mägdesprug, beschrieben uı lysirt. Er hatte 6,506 specif. Gewicht, u stand aus:

Schwefel	17,38
Arsenik	2,65
Antimon	50,84
Nickel	29,43
Eisen	1,83
	102,13.

Es ist eine Verbindung, deren Zusa setzung durch die Formel $\dot{N}i \begin{matrix} \acute{S}b \\ \acute{A}s \end{matrix}$ dürfte ausg(werden können, worin sich also Antimon u senik auf derselben niedrigen Schwefelun befinden, wie das Arsenik in dem Miss Fe As, wogegen aber das Nickel denselben Sch gehalt, wie im gewöhnlichen Schwefelnick

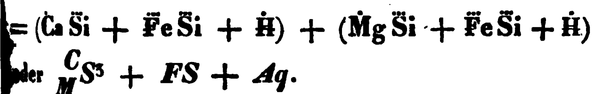
Xanthokon. Ich erwähnte im Jahresberichte 1842, S eines von Breithaupt beschriebenen gelb(verförmigen Minerals, des Xanthokons, vor(men in der Grube Erbisfürst bei Erbisdoı der Nähe von Freiberg. Ganz kürzlich h Breithaupt[2]) dasselbe Mineral krystallis

1) Poggend. Ann. LXIV, 189.

2) Das. LXIV, 272. 275.

Masse. Mit ein wenig Soda gibt es ein schwarzes Glas. Mit vieler Soda geht ein Theil in die Kohle und man erhält reducirtes Eisen. Mit Borax wird ein stark durch Eisen gefärbtes Glas erhalten. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kieselsäure	44,06	4	44,89
Eisenoxyd	37,84	2	38,89
Kalkerde	6,58	1	6,83
Talkerde	5,42	1	6,02
Kupferoxyd	1,36	—	—
Wasser	4,70	1	4,37,



$= (\dot{Ca}\,\dddot{Si} + \dddot{Fe}\,\dddot{Si} + \dot{H}) + (\dot{Mg}\,\dddot{Si} + \dddot{Fe}\,\dddot{Si} + \dot{H})$

oder ${}^{C}_{M}S^3 + FS + Aq.$

Stroganowit. Hermann [2]) hat ferner ein Mineral beschrieben, welches er *Stroganowit* nennt, zu Ehren des Grafen Stroganow. Es findet sich in Geschieben im Flusse Slüdänka in Daurien. Das Mineral bildet krystallinische Massen von hellgrüner Farbe und deutlichem blättrigen Bruch, mit Durchgängen in zwei Richtungen, die mit einander einen rechten Winkel machen. Das Mineral zerfällt leicht beim Zerbrechen in etwas gewundene 4seitige prismatische Stücke. Auf den Durchgangsflächen hat es zwischen Fett- und Glasglanz. Querbruch uneben und schimmernd. Es ist durchscheinend, hier und da halbdurchsichtig. Die Härte ist gleich mit der des Apatits und das specif. Gew. = 2,79.

Vor dem Löthrohr gibt es eine geringe Spur von Wasser. In der Zange wird es zuerst weiss,

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 177.

grösseren Widerstand her, welchen die krystallisirten Theile gegen die Einwirkung der Säure leisten, ungeachtet sich das, was hier schwieriger aufgelöst wird, keineswegs krystallinisch zeigt; er scheint den beiden bestimmt verschiedenen isomerischen Zuständen der Kieselsäure keine Aufmerksamkeit zu schenken.

Haidinger[1]) hat über eine Pseudomorphose des Quarzes, welche die Gestalt einer Kalkspath-Druse angenommen hatte, eine sehr aufklärende Beschreibung mitgetheilt. Sie rührte aus einem Steinbruche in der Nachbarschaft von Kupferberg in Böhmen her. Die Kalkspathkrystalle hatten sich zuerst in Chalcedon abgeformt, worauf der Kalkspath allmälig weggeführt und sein Raum genau mit stänglichem Quarz angefüllt wurde, dessen strahlige Structur von der ursprünglichen Fläche des Skalenoëders ausgeht.

Fox[2]) hat eine andere Quarz-Pseudomorphose in der Octaederform des Flussspaths beschrieben. Auch hier hatte sich zuerst aussen auf dem Flussspathe eine Form von Chalcedon gebildet, ehe die Bestandtheile des Flussspaths entfernt worden waren. Der Raum nach dem verschwundenen Flussspath war auf der Innenseite mit Quarz bekleidet, welcher Octaeder bildete. Aber diese waren häufig nicht durch und durch mit Quarz gefüllt, sondern sie schlossen eine Flüssigkeit ein, die bei einem Krystall reines Wasser war mit einer Spur Kochsalz, in einem anderen enthielt sie etwas mehr Kochsalz, und in einem dritten war sie eine

1) Poggend. Ann. LXV, 617.
2) Edinb. new Phil. Journ. XL, 115.

cif. Gewicht = 2,73. In dünnen Splittern ist es halb durchsichtig. Es bildet Drusen im Kalkstein, welche aussen mit einem fein schuppigen Glimmer überzogen sind.

Vor dem Löthrohre gibt es Wasser, wird in der Zange zuerst weiss, zeigt an dünnen Kanten Merkmahle von Schmelzung, ohne sich jedoch zu einer Kugel bringen zu lassen. Wird von Borax leicht und mit Brausen aufgelöst. In Phosphorsalz löst es sich schwierig mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Mit wenig Soda schmilzt es zu Glas, und mit viel erhält man eine schlackige Masse.

Das Mineral wurde durch Glühen mit kohlensaurem Natron analysirt und dadurch folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselsäure	45,008	Sauerstoff 23,411	
Thonerde	22,548	10,540	11,457
Eisenoxyd	3,063	0,919	
Kalkerde	4,548	1,293	6,922
Talkerde	12,283	4,758	
Kali	5,227	0,886	
Natron	0,215	0,055	
Wasser	7,110	. . . .	6,310
Unzersetzt	0,131		
	100,213.		

Die Zusammensetzung des Minerals kann durch $rS^3 + 2AS + Aq$. ausgedrückt werden. Diese Verbindungsart kommt bereits in dem Gigantholit vor, worin aber die Base hauptsächlich Eisenoxydul ist, während sie hier hauptsächlich Talkerde ist.

Aspasiolit. Scheerer [1]) hat bei Kragerö in Norwe neues Mineral entdeckt, welches er As nennt. Es kommt hier zusammen mit D Quarz, Feldspath und Glimmer vor.

Der Aspasiolit fand sich nur in wenige nigermassen ausgebildeten Krystallen, abe hatten die Krystallform des Dichroits. eine grüne Farbe von mehreren, meistens Nüancen, zuweilen jedoch ins Braune überg Wohl ausgetrocknet und luftfrei hat er specif. Gewicht. Er ist wenig härter al spath, unschmelzbar, gibt Wasser beim und reagirt vor dem Löthrohre mit Flüssen sächlich nur auf Eisen und Kieselsäure.

Der neben dem Aspasiolit vorkommen chroit ist blassblau, sich ins Violette ziehe weilen ganz farblos und dann dem sogen Fettquarz ähnlich. Er hat die gewöhnlich stallform des Dichroits. Scheerer an beide und fand sie zusammengesetzt aus

	Aspasiolit	Dichroit
Kieselsäure	50,90	50,44
Thonerde	32,38	32,95
Talkerde	8,01	12,76
Kalkerde	Spur	1,12
Eisenoxydul	2,32	0,96
Wasser	6,73	1,02
Spur von Mangan		

Die Formel des Dichroits nähert sich chend $\dot{M}g^2 \dddot{S}i + 2\ddot{A}l \dddot{S}i$ + oder M^2S^3 + aber die Analyse des Aspasiolits gibt keine F

Mit wenig Unterschied in den übrige

---

1) Öfversigt af K. Vet. Akad. Förh. III, 27.

standtheilen enthält der Aspasiolit nur $\frac{2}{3}$ so viel Talkerde, aber dagegen einen wesentlichen Wassergehalt, der fast 7 Mal grösser ist als im Dichroit.

Es ist klar, dass in dieser Abweichung etwas enthalten sein muss, was die Isomorphie beider Mineralien veranlasst. Beim Nachdenken über dieses Verhältniss wurde Scheerer zu der schon S. 54 angeführten Entdeckung einer neuen Ursache für die Isomorphie chemischer Verbindungen geführt, nämlich zu der, dass 1 Atom Talkerde durch 3 Atome Wasser isomorph ersetzt werden kann. Ich will hier einen von den vielen Belegen anführen, womit Scheerer dieses Verhältniss nachgewiesen hat.

Der Serpentin kommt bei Snarum in Norwegen krystallisirt vor und hat die Krystallform des Peridots. Scheerer hat sehr gültige Gründe angeführt, dass diese Krystallform keine Pseudomorphose sein könne. Aber der Peridot ist wasserfreies $\dot{M}g^3 \dddot{S}i$, und der Serpentin ist ein wasserhaltiges Mineral, welches im Verhältniss zur Talkerde mehr Kieselsäure enthält als jener. Schlägt man in Rammelsberg's bekanntem Handwörterbuch den Artikel Serpentin auf, so erfährt man, dass keine Analyse vom Serpentin weder zu einer chemischen Formel noch zu einer bestimmten und gleichen Zusammensetzung für den Serpentin von verschiedenen Fundorten geführt hat. Scheerer berechnete nun nicht weniger als 13 von diesen Analysen, und es zeigte sich, dass wenn ein Drittheil von dem Sauerstoff des in dem Serpentin enthaltenen Wassers zu dem der Talkerde addirt wird, die Summe eben so gross wird, wie der Sauerstoffgehalt in der Kieselsäure, ganz so wie dies

ten ihren Grund in einem zunehmenden
halt zu haben scheinen.

Keiner von diesen dreien wird bemerke
durch Salzsäure zersetzt.

Labrador hat zuweilen, gleichwie der
gehende, eine Streifung auf der Oberfläc
ein specif. Gewicht, was nicht sehr da
weicht, nämlich = 2,67 bis 2,73. Er s
viel leichter als Oligoklas zu einer entwe
ren oder opalisirenden Perle. Aber das b
teste Unterscheidungs-Merkmal von Oligok
steht darin, dass er in Pulverform durc
säure zersetzt wird.

Herschelit. Damour[1]) hat den Herschelit von A
in Sicilien analysirt. Er ist ein Zeolith
sigem Bruch, ohne Durchgang, hat 2,06
Gewicht, schmilzt leicht zu einem email
Glas und wird durch Säuren zersetzt. Wi
sammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	47,39	47,46	Sauerstoff = 2	
Thonerde	20,90	20,18		
Natron	8,33	9,35	2,38	
Kali	4,39	4,17	9,70	
Kalk	0,38	0,25	0,07	
Wasser	17,84	17,65		1
	99,23	99,06		

$= \dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3 \bar{\dddot{Al}} \dddot{Si}^2 + 15 \dot{H}$. Dies ist die
des Chabasits; aber darin ist $\dot{R}$ nur Kalk
rend in dem Herschelit das $\dot{R}$ ein Gemen
Kali und Natron ist.

Spreustein und Radiolit. Scheerer[2]) hat den Bergmannit oder

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV. 97.

2) Poggend. Ann. LXV, 277.

in aus dem Zirkonsyenit von den Inseln im Lan-
sundsfjord bei Brevig und aus der Gegend von
rvig analysirt und dabei gefunden, dass er ein
rmal zusammengesetzter Mesotyp ist. Schee-
r hat auch den sogenannten Radiolit analysirt
d dadurch ältere Angaben bestätigt, nämlich
s er ebenfalls ein Mesotyp ist, worin ein
r geringer Theil vom Natron durch Kali er-
tzt ist.

Turmalin.

Hermann[1]) hat eine Menge von Turmalinen tersucht. Bekanntlich haben die Mineralien, lche diesen Namen bekommen haben, bei den it ihnen ausgeführten Analysen eben so abweide Resultate für die Turmaline von verschiecn Fundorten gegeben, wie z. B. Glimmer, dass für sie unter solchen Umständen keine hrscheinliche Zusammensetzungsformeln gefunn werden konnten. Unter den Schwierigkeiten abei ist auch die, dass sie Borsäure enthal-, und dass uns zur quantitativen Abscheidung eser Säure zuverlässige Methoden fehlen. Heraan glaubt diese Schwierigkeit beseitigt zu ha-, ohne jedoch anzugeben, wie er die Quantität der Borsäure darin bestimmt hat, welche er in nem weit grösseren Verhältniss aufgenommen hat, als irgend ein anderer Chemiker vor ihm. Ausrdem hat er Kohlensäure in den schmelzbaren rmalinen gefunden. Säuren und das stärkste ühen über der Spirituslampe treiben sie nicht s, selbst wenn der Turmalin keine andere stärre Base als Talkerde enthält, welche sie sonst so leicht verliert. Zu ihrer Austreibung ist die

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 239.

tes rothes Schwefelarsenik in Tropfen. V
sen wird es zu einem farblosen Glas a
Auf der Kohle gibt es durch starkes Bl
Bleikorn. Von Salzsäure, Salpetersäure u
stischem Kali wird es angegriffen, wenn
damit kocht. Es besteht aus:

Schwefel	22,49
Arsenik	20,69
Blei	55,40
Silber	0,21
Kupfer	0,31
Eisen	0,44

$= \acute{P}b^{2}\overset{'''}{A}s$ oder $\acute{P}b\overset{'''}{A}s + \acute{P}b$. Es hat a
ähnliche Zusammensetzung wie ein Fede
welchem das Arsenik gegen Antimon au
selt wäre.

Xylit. Hermann [1]) hat ein Mineral von ei
bekannten Fundorte untersucht, welches
der Sammlung des russischen Generals S
wschtschikoff fand, und welches e
seiner äusseren Aehnlichkeit mit Holz *Xyli*
hat. Es wird von einer Kupferlasur l
was Veranlassung zu der Vermuthung gi
es vom Ural herstammt. Es ist dem sog
Bergholz ähnlich, hat eine nussbraune F
eine feinfasrige Textur, aber die Fasern
ter einander etwas verwickelt. Es l
in Stücke sprengen, welche eine gerin
samkeit haben. Es ist undurchsichtig, sch
hart wie Kalkspath. Hat 2,935 specif.

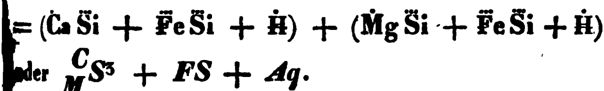
Vor dem Löthror gibt es Wasser und
an den äussersten Rändern zu einer s

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXIV, 180.

Masse. Mit ein wenig Soda gibt es ein schwarzes Glas. Mit vieler Soda geht ein Theil in die Kohle und man erhält reducirtes Eisen. Mit Borax wird ein stark durch Eisen gefärbtes Glas erhalten. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kieselsäure	44,06	4	44,89
Eisenoxyd	37,84	2	38,89
Kalkerde	6,58	1	6,83
Talkerde	5,42	1	6,02
Kupferoxyd	1,36	—	—
Wasser	4,70	1	4,37,



$$= (\text{Ca}\ddot{\text{Si}} + \dddot{\text{F}}\text{e}\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{H}}) + (\dot{\text{M}}\text{g}\ddot{\text{Si}} + \dddot{\text{F}}\text{e}\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{H}})$$

oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{M}S^3 + FS + Aq.$

Hermann [2]) hat ferner ein Mineral beschrieben, welches er *Stroganowit* nennt, zu Ehren des Grafen Stroganow. Es findet sich in Geschieben im Flusse Slüdänka in Daurien. Das Mineral bildet krystallinische Massen von hellgrüner Farbe und deutlichem blättrigen Bruch, mit Durchgängen in zwei Richtungen, die mit einander einen rechten Winkel machen. Das Mineral zerfällt leicht beim Zerbrechen in etwas gewundene 4seitige prismatische Stücke. Auf den Durchgangsflächen hat es zwischen Fett- und Glasglanz. Querbruch uneben und schimmernd. Es ist durchscheinend, hier und da halbdurchsichtig. Die Härte ist gleich mit der des Apatits und das specif. Gew. = 2,79. Stroganowit.

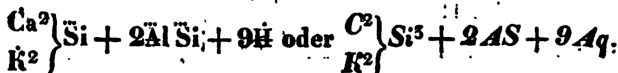
Vor dem Löthrohr gibt es eine geringe Spur von Wasser. In der Zange wird es zuerst weiss,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 177.

mit der des Couzeranits, welcher jedoch wasserfrei ist. Was v. Kobell (Jahresbericht 1841, S. 239) unter dem Namen Gismondin analysirt hat, ist offenbar jenes Mineral gewesen, verunreinigt durch eine Portion eingemengten Gismondin und dadurch ist das Verwickelte in der Formel für das Mineral entstanden, welche aus seiner Analyse folgt.

Der Gismondin kömmt mit dem vorhergehenden vor, angeschossen in Quadratoctaëdern, oder mit einer fast quadratischen Basis. Er sitzt oft in einzelnen Krystallen, aber zuweilen sind mehrere davon zusammen gewachsen, so wie er sich auch warzenartig findet, in welchem Falle er äusserst leicht mit Phillipsit verwechselt werden kann; aber diese Warzen sind nicht strahlig im Bruche, wie die des letzteren. Specif. Gewicht = 2,265. Der Gismondin verliert, wenn man ihn einer Temperatur von + 100° aussetzt, fast genau $\frac{1}{3}$ von seinem Wassergehalt, wodurch er undurchsichtig wird, während dagegen der Phillipsit seinen Wassergehalt behält. Auf diese Weise unterscheidet man sie leicht. Er wird leicht durch Säuren zersetzt und besteht aus

Kieselsäure	35,88	Sauerstoff =	18,64	9
Thonerde	27,23		12,71	6
Kalkerde	13,12	3,75	4,23	2
Kali	2,85	0,48		
Wasser	21,10		18,76	9



$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a^2\\ \dot{K}^2\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + 2\ddot{A}l\dddot{S}i + 9\dot{H} \text{ oder } \left.\begin{matrix}C^2\\ K^2\end{matrix}\right\}Si^3 + 2AS + 9Aq.$$

Er ist dasselbe Kalksilicat, wie im Prehnit, aber verbunden mit doppelt so viel *AS* und mit 9 Mal so viel Wasser.

cif. Gewicht = 2,73. In dünnen Splittern ist es halb durchsichtig. Es bildet Drusen im Kalkstein, welche aussen mit einem fein schuppigen Glimmer überzogen sind.

Vor dem Löthrohre gibt es Wasser, wird in der Zange zuerst weiss, zeigt an dünnen Kanten Merkmahle von Schmelzung, ohne sich jedoch zu einer Kugel bringen zu lassen. Wird von Borax leicht und mit Brausen aufgelöst. In Phosphorsalz löst es sich schwierig mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Mit wenig Soda schmilzt es zu Glas, und mit viel erhält man eine schlackige Masse.

Das Mineral wurde durch Glühen mit kohlensaurem Natron analysirt und dadurch folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselsäure	45,008	Sauerstoff 23,411	
Thonerde	22,548	10,540	11,457
Eisenoxyd	3,063	0,919	
Kalkerde	4,548	1,293	6,922
Talkerde	12,283	4,758	
Kali	5,227	0,886	
Natron	0,215	0,055	
Wasser	7,110	. . . .	6,310
Unzersetzt	0,131		
	100,213.		

Die Zusammensetzung des Minerals kann durch S + 2AS + Aq. ausgedrückt werden. Diese Verbindungsart kommt bereits in dem Gigantholit vor, worin aber die Base hauptsächlich Eisenoxydul ist, während sie hier hauptsächlich Talkerde ist.

diese Analyse zu keiner rationellen Ansicht führt. Die Formel, welche Thomson aufstellt, verdient nicht angeführt zu werden.

Ich verweise auf die Analyse dieses Minerals von Arppe (Jahresb. 1843, S. 205), welche die Formel $CS^3 + FS^2$ gegeben hat.

Orientalische Jade.

Damour[1]) hat farblose orientalische Jade analysirt und gefunden, dass die Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften derselben mit dem eisenfreien Amphibol übereinstimmen, $\dot{C}a\dddot{S}i + \dot{M}g^3\dddot{S}i^2$, weshalb er vorschlägt, sie amorphen Tremolit zu nennen.

Bronzit.

v. Kobell[2]) hat einen Bronzit (Anthophyllit) analysirt, welchen Gieseke von Ajardlersvak auf Grönland mitgebracht hatte. Er lässt sich nur in dünnen Kanten schmelzen und besteht aus

Kieselsäure	58,00	Sauerstoff	= 30,13
Thonerde	1,33		0,62
Talkerde	29,66	11,47	
Eisenoxydul	10,14	2,30	. . 13,99
Manganoxydul	1,00	0,22	

Er nähert sich also der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{M}g^3\\ \dot{F}e^3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i^2$ oder $\left.\begin{matrix}M\\ f\end{matrix}\right\}S^2$.

Manganpyroxene.

Ebelmen[3]) hat einige Manganpyroxene untersucht, so wie die Producte der Zerstörung derselben in ihrer ursprünglichen Lage durch Oxydation auf Kosten der Luft.

1. Einer derselben kommt in der Gegend von Algier vor, wo er zur Anwendung des Mangan-

1) L'Institut. Nr. 622. p. 451.

2) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 303.

3) Ann. des Mines. 4 S. VII, 8.

oxyds gebrochen wird, welches durch seine Zerstörung entstanden ist. Er bildet theils eine krystallisirte Masse mit den für den rothen Mangankiesel gewöhnlichen Durchgängen, theils ist er ein körniges Gebilde von rosenrother Farbe und 3,559 specif. Gewicht. Wurde zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	45,49	Sauerstoff	= 23,64	2
Manganoxydul	39,46	8,65		
Eisenoxydul	6,42	1,46		
Kalkerde	4,66	1,33	= 12,44	1
Talkerde	2,60	1,00		

= $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$, worin nicht völlig die Hälfte von dem Manganoxydul durch Eisenoxydul, Talkerde und Kalkerde ersetzt ist.

Dieses Mineral wird aussen mit einer 7 bis 8 Millimeter dicken, schwarzen erdigen Kruste umgeben, welche zunächst an der Oberfläche des Minerals zeigt, dass sie daraus entstanden ist, indem man hier noch Theile bemerkt, die in Zersetzung begriffen sind. In diesem Zersetzungsproduct wurden gefunden:

Manganoxydul	43,00
Eisenoxyd	6,60
Kalkerde	1,32
Kieselsäure	2,40
Sauerstoff	8,94
Wasser	10,14
Unzersetztes Mineral . .	27,20
	99,60.

Das unveränderte Mineral wird schwierig aber sichtbar durch Salzsäure zersetzt. Ebelmen schliesst daraus, dass der in der Analyse gefun-

dene Gehalt an Kieselsäure von einer solchen Ursache herrührt. Berechnet man, wie viel unzersetztem Mineral diese Kieselsäure entspricht, und legt man dieses zu dem gefundenen unzersetztem Mineral, so macht das eigentlich Verwitterte ein Gemenge von $\ddot{\text{M}}\text{n}^2\dot{\text{H}}^3$ mit $\ddot{\text{F}}\text{e}^2\dot{\text{H}}^3$ aus, wodurch dann das eigentliche Zersetzungsproduct ausgedrückt wird. Die Talkerde und der grösste Theil von der Kalkerde und der Kieselerde sind durch Wasser ausgelaugt worden. Inzwischen ist es nicht völlig richtig, die gefundene Kieselsäure als ein Product von der Zersetzung des Minerals durch Salzsäure anzusehen, weil in diesem Falle eine entsprechende Quantität von Talkerde bei der Analyse der schwarzen Kruste hätte gefunden werden müssen.

2. Rother Mangankiesel von St. Marcel in Piemont wurde zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	46,37
Manganoxydul	47,38
Kalkerde	5,48,

was, mit nur 2 Proc. Kalkerde mehr, die Zusammensetzung des von Långbanshytta ist.

Auch dieser war mit einer ähnlichen verwitterten Kruste überzogen, welche zusammengesetzt war aus

Manganoxydul	44,71
Kalk	0,90
Kieselsäure	8,00
Sauerstoff	4,44
Wasser	1,40
Unzersetztem Mangankiesel .	41,47
	100,62.

Hier hatte sich also nur sehr wenig Hydrat gebildet, der grösste Theil davon war $\ddot{Mn}$, oder sogenannter Braunit.

Im Zusammenhang damit äussert er die Vermuthung, dass das Manganoxydsilicat von St. Marcel, welches sowohl von mir als auch von Berthier analysirt worden ist, einen ähnlichen Ursprung habe und ein Gemenge von Braunit mit einem Manganoxydulsilicat sei. Ein einziger Blick auf dieses, theils krystallinische, theils krystallisirte Mineral, welches deutlich Glas ritzt, zeigt jedoch, dass diese Vermuthung ungegründet ist.

3. *Bustamit*, ein Manganpyroxen aus der Silbergrube bei Tetala in Mexico, welcher von Brongniart den eigenthümlichen Namen erhalten, zu Ehren des Generals Bustamente, weil das Mineral nicht roth ist, sondern blassgrau und sternförmig strahligem Gewebe, dessen Strahlen jedoch querlaufende Durchgänge haben. Specif. Gew. 3,33. Es enthält mechanisch eingemengten kohlensauren Kalk und wurde zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure . .	44,45	Sauerstoff	= 23,90
Manganoxydul .	29,96	5,91	= 10,58
Eisenoxydul . .	1,15	0,26	
Kalkerde . . .	14,43	4,11	
Talkerde . . .	0,64	0,25	
Kohlensauren Kalk	12,27		
	99,90		

Dieses Mineral verwittert ebenfalls und behält dabei sein fasriges Gewebe, aber es wird dunkelbraun, färbt ab und kann mit einem Messer

geschnitten werden. Die verwitterte Masse bestand aus:

Manganoxydul	55,19
Eisenoxydul	1,50
Kieselsäure	1,21
Sauerstoff	10,68
Wasser	10,98
Kohlensaurem Kalk .	14,03
Unzersetztem Mineral .	7,32
	100,97.

Hier hat sich jedoch das Manganoxydul höher oxydirt, und nach Abzug des darin enthaltenen Fremden besteht es aus $\dot{Mn}\dot{H} = 64,20$ und $\dddot{\overline{Mn}}\dot{H} = 12,65$ in 100 Theilen der verwitterten Masse.

Speckstein. Kersten [1]) hat den Speckstein aus der Grube Alte Hoffnung Gottes bei Voigtsberg untersucht. Er war $= \dot{Mg}\ddot{Si}$, und enthielt ein wenig Kochsalz und Gyps eingemengt, welche mit Wasser ausgezogen werden konnten. Es war weder Phosphorsäure noch Fluor darin enthalten, aber wohl Spuren von Kali, Natron und Eisenoxydul.

Serpentin. Bei derselben Gelegenheit untersuchte er auch den Serpentin aus der Gegend von Schwarzenberg, merkwürdig wegen seiner Pseudomorphose in der Krystallform des Granats. Diese Krystalle waren schwarzgrün und bildeten ein Gemenge von 82,5 Serpentin und 17,5 Magneteisen, welches mit einem Magnet ausgezogen werden konnte. Er war zusammengesetzt aus:

---

1) Jahrb. f. den sächsischen Bergmann. 1846. S. 36.

Kieselsäure	41,50	Sauerstoff =	21,580
Talkerde	40,34		15,652
Eisenoxydul	4,10		0,912
Manganoxyd	0,50		
Natron	0,42		
Wasser	12,87		11,430.

Auch hier findet die von Scheerer S. 329 angeführte Berechnung statt, dass $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoff des Wassers, gelegt zu dem der Talkerde, eben so gross wird wie die der Kieselsäure, und dass also der Serpentin ein Gemenge von $\dot{M}g^3\dddot{S}i$ und $\dot{M}g^2\dddot{S}i + 3\dot{H}$ ist.

Talkerdesilicate.

Delesse[1]) hat zwei wasserhaltige Talksilicate untersucht. Das eine, von einem unbekannten deutschen Fundorte, sitzt im Serpentin, ist theils weiss, theils gelblich, etwas durchscheinend, hat Wachsglanz und ist fettig anzufühlen. Specif. Gewicht = 2,335. Die Farbe scheint von einem organischen Körper herzurühren, der beim Glühen verkohlt wird, wobei sich das Mineral weiss brennt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	53,5	Sauerstoff =	27,8
Talkerde	28,6		11,0
Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd	0,9		
Wasser	16,4		14,6

Wird hier $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoff des Wassers zu dem der Talkerde gelegt, so erhält man ein wenig mehr, als dem halben Sauerstoffgehalt der Kieselsäure entspricht, weil auch der beim Glühen zerstörte organische Körper in dem Wasser-

1) Revue Scientif. et Industr. XX, 120.

gehalte mit eingerechnet ist, und weil viel auch ein wenig hygroscopisches Wasser nicht hat vermieden werden können. Aber d scheint auch zu folgen, dass das Mineral ei menge von $\dot{M}g^2\dddot{S}i + \dot{M}g\dddot{S}i + 3\dot{H}$ ist.

Das zweite Talkmineral ist der Metaxit Reichenstein, welcher hier im Serpentin vork in Gestalt von fasrigen Massen, höchst äh Asbest. Es wurde zusammengesetzt gefunde

Kieselsäure	42,1	Sauerstoff =	21,9
Talkerde	41,9		16,2
Eisenoxydul	2,0		0,4
Thonerde	0,4		
Wasser	13,6		12,1.

Diese Analyse bestätigt eine ältere von bell, aber sie verlegt den Metaxit ganz un zu dem Serpentin, denn er ist nach der Sc rer'schen Berechnungsweise ein Gemenge $\dot{M}g^3\dddot{S}i$ und $\dot{M}g^2\dddot{S}i + 3\dot{H}$, was sich nur einen geringeren Gehalt an Eisenoxydul von gewöhnlichen unterscheidet.

Chlorit. Marignac [1]) hat den schuppigen Chlorit lysirt, welcher eigentlich ein Ripidolith ist dem Granit in der Dauphiné. Er wurde zu mengesetzt gefunden aus:

	Von St. Christophe.	Vom Mont des Sep
Kieselsäure	26,88	27,14
Thonerde	17,52	19,19
Talkerde	13,84	16,78
Eisenoxydul	29,76	24,76
Wasser	11,33	11,50
	99,33	99,37.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 56

Dieses Resultat stimmt mit der Formel $2\dot{M}g\ddot{\bar{A}}l$ + $3\left.\begin{matrix}\dot{M}g^2\\ \dot{F}e^2\end{matrix}\right\}\dddot{S}i$ + $6\dot{H}$ überein; aber ein Chlorit von Traverselle in sechsseitigen unregelmässigen Tafeln wurde zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	39,81
Thonerde	12,56
Talkerde	28,41
Eisenoxydul	11,10
Wasser	7,79
	99,67

was ein Gemenge von Ripidolith mit Talk zu sein scheint.

O. L. Erdmann[1]) hat den Chloritspath, G. Rose's Chloritoid (Jahresb. 1837, S. 116, und 1839, S. 233) analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus Chloritspath.

Kieselsäure	24,931
Thonerde	45,016
Eisenoxydul	30,047
	99,994

= $\dot{F}e^3\ddot{\bar{A}}l$ + $2\ddot{\bar{A}}l\dddot{S}i$.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1838, S. 218, einer von Muir in Th. Thomson's Laboratorium angestellten Analyse des Sillimanits, nach welcher dieses Mineral ein basisches Doppelsilicat von Zirkonerde und Thonerde wäre. Nachher wurde es von Connel (Jahresbericht 1844, Seite 278) analysirt, welcher es nach der Formel $\ddot{\bar{A}}l^3\dddot{S}i^2$ zusammengesetzt fand, welche auch von Staaf (Jahresbericht 1846, S. 348) bestätigt wurde. Sillimanit.

---

1) Journ. f. pract. Ch. XXXIV, 454.

Th. Thomson [1]) hat nun die Analyse dieses Minerals wieder vorgenommen, um den Irrthum mit der Zirkonerde zu berichtigen, und er fand es jetzt zusammengesetzt aus

Kieselsäure	45,65
Thonerde	49,50
Eisenoxydul	4,10
	99,25

Diese Analyse gibt recht genau die Formel $\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}$. Die Beschreibung des Analysirten stimmt mit der des Sillimanits überein, selbst der Fundort, Petty Pang, ist derselbe. Thomson's Resultate nähern sich sehr einer älteren Analyse von Bowen (Jahresb. 1826, S. 202), aber war auch sie wohl richtig? Hier ist kein anderer Ausweg, als dass Thomson sich noch einmal über die Zusammensetzung des Sillimanits erklären muss.

Cyanit und Staurotid.

Marignac [2]) hat den Cyanit vom St. Gotthardt analysirt und die Formel desselben $= \dddot{\overline{Al}}^3\,\dddot{Si}^2$ bestätigt.

Der Staurotid von demselben Fundorte war rothbraun und durchscheinend, wurde beim Glühen schwarz und undurchsichtig, mit einem Glühverlust von 1,35. Die Analyse gab:

Kieselsäure	28,47
Thonerde	53,34
Eisenoxyd	17,41
Manganoxyd	0,31
Talkerde	0,72
	100,25

1) Phil. Mag. XXIV, 536.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 49.

as der Formel $\overline{F}e^2\dddot{S}i + 5\overline{A}l^2\dddot{S}i$ entspricht. Aber ie dürfte wohl einfacher ausgedrückt werden könen, wenn man das Eisenoxyd als eine Substituion für die Thonerde betrachtet, wodurch dann ie älteste Ansicht über die Zusammensetzung dieses Minerals bestätigt würde.

Kersten [1]) hat den Andalusit von Weitschen Andalusit.
m Tribisch-Thale analysirt und ihn zusammenesetzt gefunden aus

Kieselsäure	37,51
Thonerde	60,01
Eisenoxyd	1,49
Kalkerde	0,48
Talkerde	0,46
Manganoxyd	Spur
	99,95

Dies entspricht der von Bunsen für den Analusit angegebenen Formel $= \overline{A}l^4\dddot{S}i^3$, aber nicht er Zusammensetzung des Minerals von Fahlun, welches Andalusit genannt worden ist, indem dieses nach L. Svanberg die Zusammensetzung des Cyanits hat $= \overline{A}l^3\dddot{S}i^2$.

Khretschatitzki [2]) hat den Cimolit von Cimolit.
Alexandrowsk in Ekatherinoslawischen Gouvernement analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kieselsäure	63,530	3	63,86
Thonerde	23,706	1	23,69
Wasser	42,420	3	12,48

1) Jahrb. für den sächs. Bergmann. 1846. S. 33.

2) Annuaire du Journ. des Mines de Russie. Année 1842. Petersburg, 1845. S. 386.

$= \ddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}i^3 + 3\dot{H}$. Im Jahresberichte 1846, S. 349, wurde eine Analyse desselben Thons von Ilimoff angeführt, welcher ihn $= \ddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}i^3 + \dot{H}$ gefunden hatte. Aber dieser glaubte, dass er zum Trocknen des Minerals eine zu hohe Temperatur angewandt hätte, und bei der Analyse hätte er wirklich 3 Atome Wasser gefunden. Das Ganze erklärt sich leicht dadurch, dass durch Hitze 2 At. Wasser weit leichter daraus entfernt werden, als das letzte Atom.

Smälit. Glocker[1]) hat ein Mineral beschrieben, welches in die Klasse der Thone gehört, und welches in dem Trachytporphyr bei Telkibanya in Ungarn ein Lager bildet. Er hat es Smälit genannt, von *σμήλη*, Seife.

Es ist eine amorphe, weissgraue, sich etwas ins Blaue ziehende Masse, deren Härte zwischen der des Kalks und des Gypses liegt. Das Mineral ist zähe, leistet starken Widerstand, wenn man es zu brechen versucht, und hat einen muschligen Bruch. Es ist weich anzufühlen, lässt sich mit einem Messer zu dünnen Spänen schneiden, die sich beim Schneiden zusammenrollen. Specif. Gewicht = 2,168, wenn die Luft daraus ausgetrieben worden ist. Es färbt wenig ab und gibt beim Anhauchen fast keinen Thongeruch, so wie es wenig oder nicht an feuchte Lippen haftet. Im Wasser saugt es davon ein und gibt dafür Luftblasen, zerfällt jedoch nicht, aber es lässt sich nach dem Durchtränken leicht zu einem gleichförmigen Teige anrühren.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 39.

Es besteht nach Oswald's Analyse aus

Kieselsäure	50,0	Sauerstoff =	10,40
Thonerde	32,0		14,94
Natron	2,1		
Eisenoxyd	2,0		
Wasser	13,9		11,54
	99,9.		

Dies entspricht also der Formel $\ddot{Al}^5 \dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$, nd das Mineral kann als ein wasserhaltiger Cyait betrachtet werden. Der Wassergehalt ist höer als 6 Atome, aber er erreicht nicht völlig Atome, und da es wahrscheinlich ist, dass das ineral, wie dies die Thone gewöhnlich thun, ygroscopisches Wasser hartnäckig zurückhält, so ürfte es am richtigsten sein, diesem Umstande inen Ueberschuss im Wassergehalte zuzuschreiben.

Ilimoff[1]) hat den Wolkhonskoït von Okhansk Wolkhonskoit.
alysirt und zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	30,06
Chromoxyd	31,24
Eisenoxyd	9,39
Thonerde	3,09
Kalkerde	1,90
Talkerde	6,58
Bleioxyd	0,16
Wasser	12,40
	100,74.

Vergleicht man diese mit den älteren Analyen von Berthier und von Kersten (Jahresb. 835, S. 196, und 1841, S. 225), so zeigt es ich, dass das Mineral eine gemengte Masse und ass diese in verschiedenen Stücken ungleich ist.

1) Annuaire du Journ. des Mines de Russie. 1842. S. 366.

Chromocher. Wolff[1]) hat den Chromocher von Sandfels bei Halle untersucht. Er bildet eine grössere Druse von einigen Fussen Breite in einem verwitterten Porphyr, von theils gelblicher, theils weisser Farbe. Wurde zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	46,11	Sauerstoff	= 23,96	4
Thonerde	30,53	14,26		
Eisenoxyd	3,15	0,97	= 16,50	3
Chromoxyd	4,28	1,27		
Kali	3,44			
Natron	0,46			
Wasser	12,52		11,13	2
	100,00			

dies weist ein Gemenge von Thonerdesilicat $= \dddot{A}l^3 \dddot{S}i^4 + 6\dot{H}$ aus, worin ein Theil der Thonerde durch Chromoxyd und Eisenoxyd ersetzt worden ist, mit einer geringen Portion von noch unzersetztem Feldspath. Dieser Thon verliert bei 110° $\frac{1}{3}$ von seinem Wasser und lässt $\dddot{A}l^3 \dddot{S}i^4 + 4\dot{H}$ zurück.

Dasselbe Thonerdesilicat fand er gebildet in dem Porcellanthon aus dem sogenannten Knollenstein in der Gegend von Halle und in dem Porcellanthon von Schneeberg (Aue). Aber bei diesen Porcellanthonen ist nur das zu beachten, dass sie freie eingemengte Kieselsäure enthalten, welche vorher mit einer Lösung von Kali in Wasser ausgezogen werden muss, indem man sie damit bis zum Sieden erhitzt und darauf mit Wasser auswäscht.

Schwarzer Granat. Ebelmen[2]) hat einen schwarzen Granat ana-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 202.

2) Annales des Mines. 4 S. VII, 19.

nirt, welcher ein sehr mächtiges Lager im Gneiss i Beaujeux (Rhone dept.) bildet. Dieses Lager t mit Gängen von Eisenerz durchbrochen, wel- es ausgesprengt und angewandt wird, zugleich it dem Granat, für die Gusseisengewinnung.

Er wird zuweilen in Granat-Dodekaedern er- lten, die aber so wenig Zusammenhang haben, ss sie sich mit den Fingern zu einem schmutzig lben Sand zerdrücken lassen. Der massive ist rt, von harzartigem Bruch, und gibt ein schmu- ig gelbes Pulver. Er wurde zusammengesetzt funden aus

Kieselsäure	36,45	Sauerstoff	= 18,95
Thonerde	2,06	0,96 }	= 9,80
Eisenoxyd	29,48	8,84 }	
Kalkerde	30,76	8,77 }	
Manganoxydul	0,28	0,06 }	= 8,85
Talkerde	0,06	0,02 }	
Glühverlust	0,96		
	100,05		

= $\dot{C}a^3\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i$. Er ist also merkwürdig we- n eines so geringen Gehalts an Thonerde, dass 'als ein Eisenoxydgranat betrachtet werden kann. ne geringe Portion Eisenoxyd darin ist frei und st sich im schwachen Glühen durch Wasser- offgas reduciren; aber im Weissglühen wird les Eisen reducirt und der Rückstand in ein Ge- enge von $\dot{C}a^3\ddot{S}i^2$ mit metallischem Eisen verwan- lt. Salzsäure löst daraus das Eisen mit Ent- ickelung von Wasserstoffgas auf, und zersetzt as Kalksilicat mit Zurücklassung von Kieselsäure in graulichen Flocken.

Elie-Pyrop. Connel[1]) hat einen Granat analysirt, welcher Elie-Pyrop genannt worden ist, und welcher an den Gestaden des Elie-See in der Grafschaft Fife in Schottland vorkommt. Er wird von dem Wasser aufgeworfen und rührt offenbar von einer verwitterten vulkanischen Gebirgsart her, deren Bestandtheile weggespült worden sind. Er findet sich in kantigen Stücken, ist durchscheinend mit einer tiefer rothen Farbe, als die des eigenthümlichen Pyrops. Specif. Gewicht = 3,661. Im Uebrigen hat er alle Charactere eines Granats.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	42,80	Sauerstoff	— 22,23
Thonerde	28,65	13,38	— 16,23
Eisenoxyd	9,31	2,85	
Manganoxydul	0,25		
Kalkerde	4,78	1,35	— 5,45.
Talkerde	10,67	4,10	

dies gibt die Formel $rS + 3RS$, welche sich von der Granatformel unterscheidet, gleichwie dies auch mit der Zusammensetzung des böhmischen Pyrops der Fall zu sein scheint, wodurch diesen Mineralien auch die bestimmte Neigung zur Krystallisation mangelt, welche bei den nach der Granatformel zusammengesetzen Mineralien vorhanden ist.

Gadolinit. Berlin[2]) hat einige neue Analysen des Gadolinits von Ytterby mitgetheilt, welche mit der dafür früher bekannten Zusammensetzung übereinstimmen.

Orthit. Er hat auch zwei Orthite analysirt. Der eine, von Djurgårdberge, hatte 3,41 specif. Gewicht,

1) Edinb. Phil. Journ. XXXIX, 209.

2) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förk. II, 86.

nd der zweite, vom Kullberg bei Claës 2,88 pecif. Gewicht, beide aus der nächsten Nachrschaft von Stockholm. Sie bestanden aus

	Djurg.		Kullb.
Kieselsäure	33,05		27,59
Thonerde	15,29		16,14
Eisenoxydul	16,64		16,01
Cer- und Lanthanoxyd	20,55		11,75
Kalkerde	10,18		2,28
Yttererde	1,18		2,12
Talkerde und Manganoxyd	1,58		4,04
Glühverlust	1,24	Ṁn	1,55
	99.71	Ḣ	11,46
		C̈	6,71
		S̈n	Spur
			100,55.

L. Svanberg[1]) hat einen Orthit von dem tzteren Fundorte untersucht, welcher 2,88 spe-f. Gewicht hatte. Er entwickelte beim Auflösen Salzsäure nicht bloss Kohlensäure, sondern auch hwefelwasserstoff, vermuthlich von eingemeng- Schwefelkies, und er enthielt, ausser den von erlin angegebenen Bestandtheilen, auch Blei, upfer und nicht unbedeutend Uranoxyd. Beryllde wurde nicht darin gefunden. Aber die Yttrerde war viel reicher an Erbinoxyd, als die ttererde aus Gadoliniten und Orthiten von Ytrby.

Bei Eriksberg in Stockholm kommt ein erbengelber, an den Kanten durchscheinender Orthit

2) Das. p. 88.

vor, welcher 2,78 specif. Gewicht hat. Er wurde von Bahr gefunden, der ihn unter Svanberg's Leitung analysirte und zusammengesetzt fand aus

Kieselsäure	32,93
Thonerde	15,54
Eisenoxydul	4,21
Ceroxyd (mit den Oxyden von Lanthan und Didym)	20,01
Kalkerde	6,76
Talkerde	2,15
Manganoxydul	0,39
Yttererde	0,59
Glühverlust	17,55
	100,15.

Der Glühverlust wird von Wasser mit wenig Kohlensäure ausgemacht. Er wurde nach dem Glühen nicht durch Salzsäure zersetzt, sondern musste mit Alkali geglüht werden.

Svanberg erwähnt ausserdem eines zinnoberrothen Orthits, welcher viel seltener vorkommen und insbesondere in dem Gebirge um Danviken gefunden werden soll. Erdmann hat den Orthit nicht nur in Gängen gefunden, sondern auch in dem Muttergranit selbst an mehreren Orten in der Nachbarschaft von Stockholm, Waxholm und Upsala.

Cymophan. Descloizeaux[1]) hat eine ausführliche und genaue Beschreibung und Zeichnung von der Krystallform des Cymophans gegeben, und Biot hat einige Versuche über das Verhalten desselben im polarisirten Lichte mitgetheilt, worauf ich hier nur hinweisen kann.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 329. 335.

Bei den Dörfern Natschetin und Hoslau am östlichen Fusse des Böhmerwaldes wird ein schwarzes, hartes Mineral in ziemlich bedeutender Menge in Gestalt von losen Steinblöcken angetroffen, welches wegen seiner grossen Härte, anstatt des Schmirgels zum Schleifen angewandt wird. Es hat von Zippe, der zuerst die Mineralogen darauf aufmerksam machte, den Namen Hercinït erhalten. Dieses Mineral ist unter Redtenbacher's Leitung von Quadrat[1]) analysirt worden, der es zusammengesetzt fand aus — Hercinit.

Thonerde	61,17
Eisenoxydul	35,67
Talkerde	2,92
	99,76.

Es ist also = Fe Äl, mit einer geringen Einmengung von Mg Äl, ein Ceylanit mit einem ungewöhnlich geringen Talkerdegehalt.

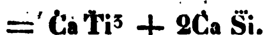
Descloizeaux[2]) hat die secundären Krystallflächen auf natürlicher titansaurer Kalkerde, dem Perowskin, studirt, und darüber eine Beschreibung und Zeichnung geliefert. Die Hauptform ist, wie wir dies schon aus G. Rose's Untersuchung wissen, dasselbe. — *Titanate.* Titansaurer Kalk. Perowskin.

Marignac[3]) hat den Greenowit von St. Marcel analysirt und dabei Breithaupt's auf krystallographische Verhältnisse gegründete Ansicht, dass er nichts anderes als Sphen ist, völlig bestätigt. Er enthält — Greenowit ist Sphen.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. XL, 357.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 338.
3) Das. XIV 47.

Kieselsäure	32,26
Titansäure	38,57
Kalkerde	27,65
Eisenoxyd	0,76
Manganoxyd	0,76
	100,00


$= \dot{C}a\ddot{T}i^3 + 2\dot{C}a\ddot{S}i.$

Titaneisen. Marignac[1]) hat ferner ein Paar Arten von Titaneisen untersucht.

Der Crychtonit aus der Gegend von St. Christoph, Bourg-d'Oysans, bildet sechsseitige Tafeln von 4,727 specif. Gewicht, und wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Titansäure	52,27	1	52,82
Eisenoxydul	46,53	1	47,18
Eisenoxyd	1,20		

$= \dot{F}e\ddot{T}i$. Der Gehalt an Eisenoxyd darin wurde auf eine sinnreiche Weise bestimmt. Das zu Pulver geriebene Mineral wurde in einem Strom von Sauerstoffgas geglüht, so lange es an Gewicht zunahm. Dabei hatte es 5,17 zugenommen, entsprechend 46,53 Procent Eisenoxyd. Darauf wurde es durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt, wobei es 15,87 Procent verlor, entsprechend 52,9 Th. Eisenoxyd. Aber 46,53 Th. Oxydul konnten davon nicht mehr als 51,7 Th. Eisenoxyd gegeben haben, der Ueberschuss = 1,20 war also schon vorher in dem Minerale enthalten.

Ein Titaneisen von Washington wurde zusammengesetzt gefunden aus

Titansäure	22,21	Sauerstoff =	8,82	2
Eisenoxydul	18,72		4,16	1
Eisenoxyd	59,07		17,72	4

1) Das. p. 50.

$= 3\dot{F}e\ddot{T}i + 4\ddot{F}e$, was jedoch wahrscheinlich keine chemische Verbindung ist, sondern eine Zusammenkrystallisirung von zwei isomorphen Körpern, indem man so viele andere Titaneisen mit derselben Krystallform hat, aber mit variirenden Verhältnissen von eingemengtem Eisenoxyd.

Marignac hat die Frage zur Beantwortung gezogen, ob es nicht richtiger wäre, das Titaneisen als $\ddot{\overline{F}}e\ddot{\overline{T}}i$ zu betrachten, was schon im vorigen Jahresberichte, S. 368, angeführt wurde, aber er hält diese Ansicht für weniger wahrscheinlich. Der dafür angeführte Grund, nämlich die schwarze Farbe, hat keine beweisende Kraft, da der Perowskin, welcher titansaure Kalkerde ist, eine schwarze Farbe hat, und da es ausserdem wenig reimbar ist, dass das Eisenoxydul die Titansäure zu $\ddot{\overline{T}}i$ reduciren sollte, indem dann Wasserstoffgas, wenn damit das Titaneisen reducirt wird, ein Gemenge von Titansäure und metallischem Eisen zurücklassen würde.

Choubine[1]) hat den Tschevkinit, dessen Analyse von H. Rose im vorigen Jahresberichte, S. 370, angeführt wurde, analysirt und zusammengesetzt gefunden aus Tschevkenit.

Kieselsäure	34,90
Thonerde	11,45
Eisenoxydul	20,65
Manganoxyd	2,88
Ceroxydul	9,45
Lanthanoxyd	6,90
Yttererde	0,95
Kalkerde	7,10
Talkerde	1,30
Titansäure	1,65
Wasser	2,00.

1) Annuaire du Journal des Mines russes, 1842. p. 363.

Choubine ist dafür die Formel $(\dot{C}a, \dot{M}g, \dot{F}e)^3 \ddot{S}i^2 + 3(\dot{Y}, \dot{L}a, \dot{C}e, \dot{M}n, \dot{F}e)^3 \ddot{S}i + 2 \ddot{Al} \ddot{S}i$ berechnet.

Wird diese Analyse mit der von H. Rose verglichen, welcher dasselbe Mineral analysirt hat, dem sein Bruder G. Rose den Namen Tschevkinit gab, so sieht es wohl aus, als käme an demselben Fundorte auch ein Orthit vor, worin ein wenig von den Bestandtheilen des Tschevkinits eingemengt wäre, und welchen Choubine analysirt habe. Er hat auch die Aehnlichkeit des Minerals mit dem Orthit richtig eingesehen. Das von Choubine gefundene specif. Gewicht stimmt sehr mit der Bestimmung von G. Rose überein, aber das Verhalten vor dem Löthrohre ist ganz verschieden. Rose gibt an, dass es wie Gadolinit verglimmt, ehe es schmilzt. Nach Choubine bläht es sich vor dem Schmelzen sehr auf, ganz so, wie Orthit.

Niobate. Niobit.

G. Rose [1]) hat die Krystallformen des Niobits (Columbits) und des Wolframs genau beschrieben und gezeichnet, wodurch Breithaupt's Angabe, dass beide isomorph seien, völlig bestätigt worden ist.

Euxenit und Wöhlerit.

Scheerer [2]) hat das seltene Mineral Euxenit (Jahresb. 1842, S. 179) an einem neuen Fundorte in der Gegend von Arendal angetroffen. Eine neue Untersuchung desselben hat dargelegt, dass sowohl dieses Mineral als auch der Wöhlerit (Jahresb. 1845, S. 289) keine Spur von Tantalsäure enthält, sondern dass das, was dafür ange-

---

1) Poggend. Ann. LXIV, 171.

2) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 30.

...hen wurde, die nachher von Rose entdeckte Niobsäure ist.

Carbonate. Dolomit und kohlensaurer Kalk.

Zehmen[1]) gibt folgendes leichtes Mittel an, ...m Dolomit von kohlensaurem Kalk zu unterschei-...en. Man zerreibt das Mineral zu einem feinen ...ulver, legt dieses in eine Vertiefung auf einem ...latinblech und glüht es in der Flamme von einer ...fachen Spirituslampe ohne Löthrohr. Der koh-...nsaure Kalk bekommt dabei durch das Glühen ...nen gewissen Zusammenhang, aber das Dolomit-...ulver, welches dabei die Kohlensäure verliert, ...eibt unzusammenhängend.

Sinter von kohlensaurer Kalkerde und Talkerde.

v. Kobell[2]) hat eine sinterartige, kugelige ...asse von gelbweisser Farbe und erdiger Textur ...s dem Vesuv untersucht und sie zusammenge-...etzt gefunden aus

Kohlensäure	33,10	Sauerstoff =	23,37
Kalkerde	25,22		7,06
Talkerde	24,28		9,39
Wasser	17,40		15,46

...ie ist ein Gemenge von $\dot{Ca}\ddot{C}$ und $\dot{Mg}^2\ddot{C} + 3\dot{H}$.

Barytocalcite.

Delesse und Descloizeaux[3]) haben gemein-...chaftlich den Barytocalcit untersucht. Bekanntlich ...ommt er zu Alston-Moor in einer anderen Kry-...allform vor, als bei Fallowfield und Broomley-...ill. Der erstere lässt sich nach den Seiten eines ...hombischen Prisma's spalten, wie schon früher ...rooke bestimmt hat, und der letztere schiesst ...n spitzen Bipyramidal-Dodecaëdern an, ohne Durch-...änge, und mit einer Grundform, die mit der des

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 317.
2) Das. XXXVI, 304.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 425.

kohlensauren Baryts isomorph ist. Diese Krystallformen sind sorgfältig studirt, beschrieben und gezeichnet worden. Die Analyse hatte das Resultat, dass beide Arten einerlei Verbindung sind, nämlich $= \dot{B}a\ddot{C} + \dot{C}a\ddot{C}$, aber dass in dem von Fallowfield ungefähr 1 Procent kohlensaure Strontianerde eine entsprechende Quantität kohlensaurer Baryterde ersetzt, auch geht in diesen $\frac{1}{8}$ Procent Manganoxydul ein.

Pumbocalcit. Delesse[1]) hat den Plumbocalcit von Leadhills analysirt. Er war in Kalkspath-Rhomboëdern angeschossen, aber er hatte einen Stich ins Rosenrothe und bestand aus 97,61 kohlensaurem Kalk, 2,34 kohlensaurem Bleioxyd und 0,04 eingeschlossener Feuchtigkeit.

Manganspath. Kersten[2]) hat einen rosenrothen Manganspath aus der Grube Alte Hoffnung bei Voigtsberg analysirt. Er hatte 3,553 specif. Gewicht, und bestand aus

Kohlensaurem Manganoxydul	81,42
Kohlensaurer Kalkerde	10,31
„ Talkerde	4,28
Kohlensaurem Eisenoxydul	3,10
Feuchtigkeit	0,33
	99,44

Arseniate. Arseniksaures Kupferoxyd. Damour[3]) hat verschiedene Arten von arseniksaurem Kupferoxyd analysirt.

1. Der Olivenit von Cornwall besteht aus

1) Revue Scientif et Industr. XX, 118.
2) Jahrb. für den sächsischen Bergmann. 1846. S. 35.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 404.

Arseniksäure	34,87
Phosphorsäure	3,43
Kupferoxyd	56,86
Wasser	3,72
	98,88

= $\dot{Cu}^4 \ddot{\ddot{As}} + \dot{H}$, gemengt mit einer geringen Portion von dem entsprechenden Phosphat.

2. Aphanèse (Strahlenerz) von Cornwall:

Arseniksäure	27,08
Phosphorsäure	1,50
Kupferoxyd	62,80
Eisenoxyd	0,49
Wasser	7,27
	99,44

= $\dot{Cu}^6 \ddot{\ddot{As}} + 3\dot{H}$, auf ähnliche Weise gemengt mit einem entsprechenden Phosphat.

3. Erinit (Kupferglimmer) von Cornwall:

Arseniksäure	19,35
Phosphorsäure	1,29
Kupferoxyd	52,92
Thonerde	1,80
Wasser	23,94
	99,30

= $\dot{Cu}^6 \ddot{\ddot{As}} + 12\dot{H}$ mit ein wenig von dem entsprechenden Phosphat.

Diese Analyse weicht wesentlich von der von Hermann (Jahresb. 1846, S. 381) ab. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass der Fehler nicht auf Damour's Seite liegt.

4. Liroconit (Linsenerz) von Cornwall:

Arseniksäure	22,22
Phosphorsäure	3,49
Kupferoxyd	37,18
Thonerde	10,13
Wasser	25,49
	98,06

Diese Analyse stimmt sehr nahe überein sowohl mit der vom Grafen Trolle Wachtmeister, wenn man die Gangart daraus abrechnet (Jahresb. 1834, S. 177), als auch mit der von Hermann (Jahresb. 1846, S. 382). Damour berechnet die Formel $2\dot{C}u^6\ddot{A}s + \ddot{A}l^2\ddot{A}s + 32\dot{H}$.

Die Krystallform dieser Mineralien, so wie die des Euchroits ist von Descloizeaux [1]) genauer beschrieben und gezeichnet worden.

Phosphate. Amblygonit. Rammelsberg [2]) hat verschiedene natürliche phosphorsaure Verbindungen untersucht.

1. Amblygonit wurde zusammengesetzt gefunden aus.

Phosphorsäure	47,15
Thonerde	38,43
Lithion	7,03
Natron	3,29
Kali	0,43
Fluor	8,11
	104,44

Der Ueberschuss rührt von dem Sauerstoff in den Basen her, deren Radicale darin mit Fluor verbunden sind. Die rationelle Zusammensetzung dieses Minerals ist nicht leicht zu bestimmen.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 417.

2) Poggend. Ann. LXIII, 265.

Rammelsberg berechnet sie zu $(\dot{R}^5\ddot{\overline{P}}^5 + \ddot{Al}^5\ddot{\overline{P}}^3)$ $+ (RF + AlF^3)$; aber $\dot{R}^5\ddot{\overline{P}}^3$ ist keine wahrscheinliche Verbindungsform; sie würde nämlich eine Verbindung von $2\dot{R}^2\ddot{\overline{P}} + \dot{R}\ddot{\overline{P}}$ sein, an und für sich selbst gewiss möglich, aber doch ist es kaum wahrscheinlich, dass der Amblygonit ein zweifach-phosphorsaures Salz enthalten sollte, verbunden mit basischer phosphorsaurer Thonerde. Die Grundstoffe in dieser Verbindung sind also wohl anders mit einander verbunden, z. B. nach der folgenden Formel $(4RF + \dot{R}^2\ddot{\overline{P}}) + (\ddot{Al}^2\ddot{\overline{P}}^3 + 2\ddot{Al}^2\ddot{\overline{P}})$. Wenn R Lithium und Natrium mit einer Spur von Kalium ist, so hat man 4 At. Fluorür vom alkalischen Radical, verbunden mit 1 At. neutralem Alkali-Phosphat, 1 At. neutralem Thonerdephosphat und 2 Atomen basischem Thonerde-Phosphat.

Das seltene Mineral Wagnerit (Pleuroclase) wurde zusammengesetzt gefunden aus Wagnerit.

Phosphorsäure	40,61
Talkerde	46,27
Eisenoxydul	4,59
Kalkerde	2,38
Fluor	9,36
	103,21

Der Ueberschuss hat hier denselben Grund wie bei der vorhergehenden Analyse. Das Resultat stimmt untadelhaft nahe mit $MgF + \dot{Mg}^3\ddot{\overline{P}}$ überein, wenn ein geringer Theil von Mg durch Fe und Ca ersetzt wird.

Lazulit und Blauspath, der erstere von den Fischbacher Alpen im Gratzer Kreise und der Lazulit und Blauspath.

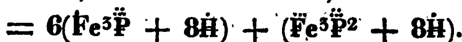
letztere von Krieglach, würden zusammengesetzt gefunden aus

	Lazulith	Blauspath
Kieselsäure	0,53	6,64
Phosphorsäure	42,19	38,05
Thonerde	29,42	33,93
Talkerde	10,61	12,04
Eisenoxydul	10,55	1,54
Kalkerde	1,11	1,32
Wasser	5,59	6,48
	100,00	100,00

Wiewohl diese Analysen nicht völlig übereinstimmen und sie bei mehreren Wiederholungen, verschiedene Abweichungen gaben, theils durch nicht völlige Identität in der Zusammensetzung der Stufe, theils durch die Schwierigkeit, mit völliger Genauigkeit die Bestandtheile quantitativ zu scheiden, so zeigt sich doch eine solche Annäherung zu der Formel $2\dot{R}^3\dddot{P} + \ddot{\bar{A}}l^4\dddot{P}^3 + 6\dot{\bar{H}}$, dass es wohl deutlich wird, dass die Hauptmasse des Minerals diese Zusammensetzung hat.

Vivianit. Vivianit von New Yersey und von Bodenmais gab nach einer Mittelzahl

	Gefunden	Atome	Berechnet
Phosphorsäure	28,60	8	29,10
Eisenoxydul	34,52	10	33,00
Eisenoxyd	11,91	3	12,22
Wasser	27,49	56	25,68



$= 6(\dot{F}e^3\dddot{P} + 8\dot{\bar{H}}) + (\ddot{\bar{F}}e^3\dddot{P}^2 + 8\dot{\bar{H}})$.

Fluorüre. Yttrocerit. Jackson [1]) hat in dem Granit-Gneiss von Massachusetts in N. Amerika Yttrocerit gefun-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 127

den, dessen Zusammensetzung er folgendermassen angibt:

Kalkerde	34,7
Yttererde	15,5
Cer- und Lanthanoxyd	13,3
Thonerde und Eisenoxyd	6,5
Kieselsäure und kieselsaures Ceroxyd	10,6
Fluor	19,4
	100,0.

Diese Analyse kann nur als eine Reactionsprobe zu qualitativen Bestimmungen angesehen werden, denn 19,4 Proc. Fluor hätten in der Analyse nothwendig einen Ueberschuss von 8¼ Proc. entsprechen müssen.

Mineralien organischen Ursprungs. Honigstein.

Glocker [1]) hat mitgetheilt, dass der Honigstein, welcher bisher nur in dem Braunkohlenlager bei Artern in Thüringen vorgekommen war, auch, wiewohl nur in geringer Menge, in einem schwarzen kohligen Thon der Grünsandsteinformation in dem Eugenia-Schachte bei Walchow in Mähren gefunden worden ist. Er kommt da nicht krystallisirt vor, sondern in körnig-krystallinischen Klumpen von ½ bis 1¾ Zoll Dicke, wachsgelber Farbe, und etwas durchscheinend.

Dysodil.

Delesse [2]) hat den Dysodil aus der Braunkohlenformation von Glimback untersucht, wo er in grosser Menge im plastischen Thon vorkommt und als Brennmaterial angewandt wird. Er ist schwarzbraun, mit Leichtigkeit in papierdünne, elastische Blätter theilbar, blättert sich vor dem Löthrohre auf, gibt brenzliche Stoffe und Wasser,

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 52.
2) Revue Scientif. et Industr. XX, 114.

worauf er sich braunroth brennt und zuletzt zu einer Schlacke zusammensintert.

Mit Säuren braust er nicht auf. Beim Digeriren mit Salzsäure bilden sich kleine Krystalle von einem organischen Salze, dessen Basis von dem bituminösen Stoff des Dysodils herrührt. Ueber dieses Salz, welches das einzige recht Interessante dieser Untersuchung ausmacht, kommt kein Wort weiter vor.

Er wurde durch Glühen in einer Retorte analysirt und gab:

Wasser und flüchtige brenzliche Stoffe .	4,91
Kohle durch Verbrennung in offener Luft	5,55
Eisenoxydul	1,10
Kieselsäure, löslich in kohlensaurem Kali	1,74
Thon und in Säuren unlösliche Silicate	1,00
	14,30.

Asphalt.

Kersten[1]) hat den Asphalt von der Insel Brazza in Dalmatien untersucht. Er kommt da in einem mit Asphalt durchdrungenen Dolomit vor, welcher zusammengesetzt gefunden wurde aus

Asphalt . . .	7,12
Kohlensaurer Kalkerde	58,10
„ Talkerde	32,58
Kohlensaurem Eisenoxydul	1,10
Chlorkalium und Kochsalz	0,97
	99,87.

Der Asphalt, welcher daraus in der Wärme hervorquillt, ist anfangs flüssig wie Wasser, aber erstarrt beim Erkalten, und ist dann schwarzem Pech ähnlich. Er erweicht bei + 35°, schmilzt

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 271.

bei + 90°, ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender und rusender Flamme. Bei der Destillation mit Wasser liefert er 5 Proc. Petroleum. Aether zieht dann daraus 20 Proc. von einem braunen, auch in Alkohol löslichen Harze, worauf Alkohol 1 Proc. von einem gelben Harz auszieht, mit Zurücklassung von 74 Proc. Asphalten, vollkommen auflöslich in Terpenthinöl.

O. L. Erdmann [1]) hat einige Braunkohlen- und Steinkohlenarten aus Sachsen und Böhmen untersucht. Die Braunkohlen enthielten, wenn die Asche abgerechnet wurde, ungefähr 70 Proc. Kohle, 5—6 Proc. Wasserstoff und ungefähr 25 Proc. Sauerstoff. Die Steinkohle dagegen ungefähr 80 Proc. Kohle, 6 Proc. Wasserstoff und 12—15 Proc. Sauerstoff. Braunkohlen und Steinkohlen.

Die Asche der Grosspriessener Braunkohle (Pechkohle) bestand aus

Schwefelsaurem Kalk	26,42
Kohlensaurem Kalk .	30,93
Reinem Kalk . . .	17,22
Eisenoxyd	20,67
Thonerde	1,28
Natron	1,86
Kali	1,67
	100,00.

Woskresensky [2]) hat den Anthracit und die Steinkohlenarten untersucht, welche im russischen Reiche vorkommen. Der Anthracit von Gruschuvskaja enthält 93,79 Proc. Kohle und $1\frac{1}{2}$ Proc. Asche, der von Stanitza 90,6 Proc. Kohle und

1) Journ. für pract. Chem. XXXIV, 463.
2) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 185.

4,85 Proc. Im Uebrigen enthalten die Steinkohlenarten nach Abrechnung der Asche nur etwa 80 Proc. Kohle, und manche ungefähr nur 60 Proc. Der Aschengehalt variirt von 6 bis 20 Proc., und zuweilen noch viel darüber.

Schulz [1]) hat gezeigt, dass organische Ueberreste, wenn man sie mit ein wenig Salpetersäure eintrocknet, ehe man sie zu Asche verbrennt, die Kieselsäure mit Erhaltung ihrer Form in den Pflanzen zurücklassen, so dass man dann mit Hülfe eines Mikroscops über die Textur-Verhältnisse in der Pflanze Aufschluss erhalten kann. Als er auf diese Weise Steinkohlen in kleinen Stücken behandelte, darüber Salpetersäure bis zur Trockne einkochte, den Rückstand erhitzte, bis er keine brenzliche Dämpfe mehr gab, von Neuem mit Salpetersäure auf dieselbe Weise behandelte und ihn dann in einem Strom von Luft gelinde glühte, blieb die Kieselsäure mit Erhaltung ihrer ursprünglichen Form zurück, und Ehrenberg hat darin unter dem Mikroscop mehrere Arten von Wasserpflanzen unterscheiden können, welche in die Gruppe gehören, die er Phytolitharia genannt hat.

Koprolithen. Quadrat [2]) hat Koproliten analysirt, welche in dem unteren Pläner-Kalke bei Kosstitz, in der Nachbarschaft von Bilin in Böhmen vorkommen, und welche als vom Macropoma Mantelli (Agazzis) herrührend angesehen werden. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus

---

1) Journ. f. pract. Chemie. XXXIV, 61.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LV, 360.

Basischer phosphorsaurer Kalkerde	50,31
Kohlensaurer Kalkerde . . .	32,21
Fluorcalcium	0,79
Kieselsäure	0,14
Eisenoxyd	2,07
Thonerde	6,42
Organisch. stickstoffhaltig. Materien	7,37
	99,31.

Dona [1]) hat die Koprolithen analysirt, welche dem Sandsteine mit den bekannten Fussspu- von Vögeln im Flussthale von Connecticut ge- den waren. Er fand darin

ische phosphorsaure Kalk- u. Talkerde	39,60
hlensaure Kalkerde	34,77
nsaures Ammoniak und Kalkerde .	3,00
chsalz	0,50
hwefelsaure Kalkerde und Talkerde .	1,75
nische Stoffe und Wasser . . .	7,30
ndsteintheile	13,07
	100,00

v. Baumhauer [2]) hat die Untersuchungen zwei Meteorsteinen mitgetheilt. Der eine r am 2. Juni 1843 in der Nachbarschaft von trecht, und der zweite am 22. Mai 1828 zu Somer-Countys in Nordamerika niedergefallen. Meteorsteine.

Sie bestanden aus:

	Der erstere.	Der zweite.
Schwefel	1,897	1,804
Phosphor	0,005	—
Eisen	11,068	12,806
Nickel und Kobalt . .	1,242	1,657
Kupfer und Zinn . . .	0,025	0,065

1) Bibl. univ. de Genève. LVI, 339.

2) Poggend. Ann. LXVI, 463.

Kieselsäure	39,301	38,503
Eisenoxydul	15,296	10,029
Manganoxydul u. Nickeloxyd	0,609	2,310
Chromoxyd	0,656	1,374
Kupferoxyd und Zinnoxyd . .	0,256	2,528
Thonerde	2,252	4,807
Talkerde	24,366	22,789
Kalkerde	1,480	0,700
Natron	1,395	0,594
Kali	0,152	0,025

Dies hat er durch Versuche und Berechnungen zu Mineralien zusammen zu paaren gesucht mit folgenden Resultaten; von dem ersteren zu

Olivin	48,013
Augit	25,382
Albit	11,427
Schwefeleisen (Magnetkies) . . .	5,097
Chromeisen	0,140
Gediegen Nickeleisen, Phosphor, Kupfer und Zinn enthaltend . .	9,140
	100,000

Und von dem letzteren zu

Olivin . . .	45,062
Labrador . .	3,722
Hornblende .	32,901
Schwefeleisen	4,846
Chromeisen .	1,973
Nickeleisen . . .	11,496

Die Arbeit beginnt mit Betrachtungen über die Entstehung der Meteorsteine. Er hält es für entschieden, dass sie eine Art Weltstaub seien, welcher, als das Planetensystem durch Condensation aus einem Nebelflecken entstand, abgeschieden wurde

und in bestimmten Massen um die Sonne wandere, die vier Mal im Jahre der Erde nahe kommen, welche dann und wann diejenigen, welche ihr zu nahe kommen, auffängt. Er hält die sogenannten Sternschnuppen und Meteorsteine für einerlei Phänomen und nur durch die Grösse verschieden. Sonderbar ist es jedoch, dass man von den Millionen von Sternschnuppen, welche sich gezeigt haben, niemals eine Spur von dem Weltstaub auf mit Schnee bedeckten Feldern oder auf dem Eise grösserer See'n gesehen hat, und dass in den grösseren Körnern davon, den Meteorsteinen, sehr häufig Gänge oder Risse vorkommen, die mit Mineralien von wenigstens anderer Farbe gefüllt sind. Vermuthungen können oft höchst interessant sein, aber wenn man sie für ausgemachte Sachen ausgibt, so werden sie tatelnswerth.

Ich erwähnte im Jahresb. 1841, S. 255, eines Meteorsteins, bestehend aus einer metallischen, sehr nickelhaltigen Masse, worin Jackson Eisenchlorür gefunden hatte, welches allmälig in der Masse des Eisens zerfloss und in Tropfen hervorquoll, die gelb wurden. Shepard, welcher etwas Aehnliches an einem anderen Meteoreisen beobachtet hatte, hält sich jedoch zu der Vermuthung berechtigt, dass dieser Chlorgehalt nachher hinzugekommen und dass er terrestrischen Ursprungs sei, entstanden nämlich durch den Einfluss von Kochsalz (Jahresb. 1844, S. 296). Dies hat Jackson [1]) zu neuen Versuchen mit dem Meteoreisen von Alabama veranlasst. Er schnitt ein Stück

1) L'Institut. Nr. 606. p. 290.

aus dem Innern heraus, welches rein abgefeilt und polirt wurde. Nach einiger Zeit hatten sich daran Tropfen gebildet, welche er sammelte und analysirte. 11,7 Gran von diesen Flüssigkeit gaben

Eisenoxydul	3,2318
Nickeloxyd	2,0000
Salzsäure	1,6468
Wasser	4,8214
	14,7000

Das rein gefeilte Metall wurde von Hayes analysirt und zusammengesetzt gefunden aus

Eisen	83,572
Nickel	12,665
Chlor	0,907
Schwefeleisen	2,395
	99,536

Ich habe von Jackson ein Stück von diesem so geschliffenen Meteoreisen erhalten, welches offenbar die Merkmale des meteorischen Nickeleisens an sich trägt. Bei der Ankunft war es schon durch Feuchtigkeit ein wenig angegriffen und das Papier hatte Rost- und Eisenchlorid-Flecken. Aber nachdem es 1 Jahr lang in meiner Sammlung gelegen hatte, war das Papier um dasselbe herrum durchtränkt. Es kann also sicher angenommen werden, dass in dieser Masse Chloreisen enthalten ist, welches sich beim Zutritt der Luft und Feuchtigkeit oxydirt und zerfliesst.

Man hat in Sibirien in der Nähe der Goldgrube Petropalowsk, südlich von Kusneak [1]), 31

1) Bibl. univ. Genève. LIX, 191.

Fuss tief in der Erde Massen von nickelhaltigem Meteoreisen gefunden, was auszuweisen scheint, dass auch vor der Diluvialformation Meteorsteinfälle stattgefunden haben. Dasselbe soll schon früher bei Slaniez auf den westlichen Karpathen der Fall gewesen sein, wo die Meteormasse so bedeutend gewesen ist, dass man sie zum Schmieden angewandt hat.

Arsenik in Quellwasser.

In einem der vorhergehenden Jahresberichte ist angeführt worden, dass Tripier Arsenik in dem Sinter aus dem Wasser von Hamman-Mescoutine gefunden zu haben glaubte, und dass O. Henry diese Angabe für eine übereilte erklärt hat. Eine spätere Untersuchung von Henry[2]) nimmt diese Erklärung zurück und bestätigt Tripier's Angabe als richtig.

Arsenik in dem Ocher eisenhaltiger Mineralwasser.

Walchner[2]) theilte bei der Versammlung der Naturforscher in Bremen die von ihm gemachte Entdeckung mit, dass die Ocher aus eisenhaltigem Wasser ziemlich allgemein arsenige Säure

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 457.

2) Wöhler schreibt mir hierüber: „Walchner's Beobachtung habe ich bei dem Wiesbadener Wasser vollkommen bestätigt gefunden. Aus einem etwa 1 Loth schweren Stück eisenhaltigen Kalksinters, den ich selbst in der Quelle abgebrochen und mit all den Vorsichtsmaassregeln wie bei einer gerichtlichen Untersuchung behandelt hatte, bekam ich im Marsh'schen Apparat einen grossen, glänzenden Arsenikspiegel. Der Einfluss, den dieser Arsenikgehalt auf den Organismus ausüben könnte, möchte wohl als Null anzuschlagen sein, theils wegen der so sehr geringen Menge, vorzüglich aber in Betracht seines Verbindungszustandes; denn es ist nicht zu zweifeln, dass dieses Arsenik als arseniksaures Salz, wahrscheinlich als arseniksaurer Kalk, im Wasser enthalten ist."

enthalten. Man kann diese nicht darin mit dem Löthrohre entdecken, weil das reducirte Eisen das Arsenik zurückhält, sondern man löst den Ocher in Salzsäure auf, reducirt das Eisenchlorid durch schweflige Säure zu Chlorür, treibt den Ueberschuss aus, und fällt das Arsenik durch Schwefelwasserstoff, worauf es dann leicht erkannt wird.

Antimonoxyd in Brunnenwasser.

Bauer [1]) hat in dem Wasser aus einem in der Gegend von Schüpfheim im Canton Luzern gegrabenen Brunnen Antimonoxyd aufgelöst gefunden. Das Wasser wird durch Schwefelwasserstoff orangegelb, worauf sich Schwefelantimon niederschlägt, wenn man Essigsäure hinzufügt. Dieses Vorkommen von Antimon ist ungewöhnlich. Es scheidet sich nicht beim Verdunsten daraus ab, sondern es bleibt in der concentrirten Flüssigkeit aufgelöst, daraus dann fällbar durch Schwefelwasserstoff. Das Wasser enthält 1 Th. Antimonoxyd in 100,000 Th. Die übrigen darin aufgelösten Körper sind schwefelsaures Natron, Kochsalz, kohlensaures Natron, kohlensaure Kalkerde, Eisenoxydul, Thonerde und Kieselsäure. Die Versuche führen zu keinem Begriff von der Verbindung, in welcher das Antimonoxyd darin aufgelöst enthalten ist. Dieses Wasser ist wohl werth, weiter und vollständiger untersucht zu werden.

Chlorbarium und Chlorstrontium in Mineralwasser.

Kersten [2]) hat das Wasser aus einem Bohrloche in der Zwickauer Steinkohlengewerkschaft analysirt. Er fand darin Baryt und Strontian auf-

---

1) Jahrb. f. pract. Pharm. X, 3.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 257.

gelöst, und 1000 Gewichtstheile von diesem Wasser enthalten:

Chlornatrium	14,884
Chlorcalcium	6,290
Chlormagnesium	3,123
Chlorkalium	0,180
Chlorbarium	0,031
Chlorstrontium	0,040
Kohlensaure Kalkerde . . .	0,350
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,151
Kohlensaures Manganoxydul	0,012
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,024
Kieselsäure	0,017
Thonerde	0,014
	25,124.

Ausserdem Spuren von kohlensaurer Talkerde, Brom und Jod. 100 Cub. Zoll Wasser enthalten 4,12 Cub. Zoll. Kohlensäuregas.

Forchhammer[1]) hat die Zusammensetzung des Seewassers untersucht und dabei eine sehr sinnreiche Methode angewandt, um leicht und rasch den Salzgehalt darin mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Ein abgemessenes Volum von dem Seewasser wird mit Salpetersäure sauer gemacht und dann genau bis zur Vollendung des Ausfällens mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, in welcher der Silbergehalt für ein bestimmtes Volum genau bekannt ist. Die verbrauchte Quantität von dem Fällungsmittel wird dann auf gewöhnliche Weise bestimmt, und weist nun auf diese Weise die geringsten Verschiedenheiten in dem Salzgehalt des Seewassers nach. Seewasser.

Das salzreichste Seewasser, welches Forch-

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förk. II, 202.

hammer gefunden hat, ist das aus dem mittel ländischen Meere in der Nachbarschaft von Malta Es enthält 37,177 Tausendtheile fester Stoffe, und darunter befinden sich 20,046 Th. Chlor.

Der nördliche Theil von dem atlantischen Meer hat einen sehr unveränderlichen Salzgehalt. Das in den Jahren 1844 und 1845 unter 60°, 61° und 62° nördlicher Breite zwischen 5° und 23° westlicher Länge von Greenwich gesammelte Wasser enthielt nach einer Mittelzahl 19,45 Tausendtheile Chlor (Minimum = 19,412 und Maxim. = 19,515), mit einem Salzgehalt von 35,591 Tausendtheilen.

Nach allen Küsten hin, selbst wenn sie kleinen Inseln angehören, nimmt der Salzgehalt bemerkbar ab. Bei Thorshavn auf den Faröer Inseln war der Chlorgehalt nur = 18,885. In dem Wasser der Nordsee stieg der Chlorgehalt nicht auf 19 Tausendtheile. Zwischen Bergen und den Orkney-Inseln war er = 18,997, und südwestlich von Egersund war er nur 18,278. Im Kattegat-Wasser ist er noch niedriger. Im August 1844 war er = 11,077 und zur Winterzeit an der Spitze von Schonen = 6,212.

Der Chlorgehalt im Meerwasser ist jedoch am wenigsten variirend. Der Gehalt an Schwefelsäure, welcher sich auf dieselbe einfache Weise, wie das Chlor, ermitteln lässt, wenn man eine Lösung vom Chlorbarium von bekanntem Gehalt anwendet, ist variirender. Bei den Prüfungen des Wassers aus dem atlantischen Meere, worin der Chlorgehalt nur in den Hunderttausendtheilen variirte, variirte der Schwefelsäuregehalt von 2,289 bis zu 2,436 Tausendtheilen. Der Gehalt an Kalkerde variirte von 0,595 bis zu 0,598 und der an Talk-

erde zwischen 2,116 bis 2,209. In dem Wasser des mittelländischen Meeres war der Kalkgehalt etwas grösser, als in dem des atlantischen Meeres, von 0,640 bis 0,676; dagegen aber war der Gehalt an Talkerde nicht vermehrt, z. B. bei Gibraltar = 2,133, aber weiter hinein noch niedriger, z. B. um Malta = 2,074 und um Corfu = 1,826.

Alles Meerwasser enthält nach dem Filtriren kohlensauren und phosphorsauren Kalk aufgelöst. Auch Kieselsäure, deren grösster Gehalt aber nicht höher stieg, als bis zu 0,03 Th. auf 1000 Th. von dem Wasser.

Bei der Untersuchung des tieferen Meerwassers an den Stränden kam Forchhammer zu dem unerwarteten aber constanten Resultate, dass wenn der Grund Thonmergel ist und gleichzeitig kieselsaure Thonerde und kohlensaure Kalkerde enthält, das Wasser reicher an Kalkerde und ärmer an Talkerde wird. Ein Theil von dem kohlensauren Kalk wird gegen Talkerde aus der schwefelsauren Talkerde des Wassers ausgewechselt, indem sich ein Doppelsilicat von Thonerde und Talkerde bildet. Wo der Grund nur von Muscheln, Kreide oder Quarzsand gebildet wird, bleibt der Talkerdegehalt unverändert. Dieses Verhalten trägt dazu bei, um in dem Seewasser den kohlensauren Kalk wieder zu ersetzen, welcher von den Schalthieren daraus weggenommen wird, und welchen das Wasser nicht eher wieder aufnimmt, als bis die Schalen zerfallen und ihr Pulver mit dem Thon vermischt worden ist.

Durch Forchhammer's Arbeit ist die Untersuchung über die im Meerwasser aufgelösten Be-

standtheile auf einen Fuss gebracht worden, w[illegible]
cher in Zukunft zu raschen und sichereren Ken[illegible]
nissen über die Veränderungen in seinem Geh[illegible]
und über die Beschaffenheit an verschieden[illegible]
Stellen des Erdballs zu führen verspricht.

Backs [1]) hat das Wasser der Nordsee an d[illegible]
Küste von Helgoland analysirt und in 1000 Th[illegible]
len davon gefunden

Chlornatrium	23,58
Clorkalium	1,01
Chlormagnesium . . .	2,77
Schwefelsaure Talkerde	1,99
Schwefelsaure Kalkerde	1,11
	30,53.

Das specif. Gewicht des Wassers war = 1,02[illegible]
bei + 15°. Ich erinnere hier an die im Jahre[illegible]
berichte 1843, S. 218, angeführte ausführlich[illegible]
Analyse von Clemm.

Luft in Quellwasser.

Schwendler [2]) hat eine Gasentwickelung aus Quellwassern in der Nähe von Göttingen untersucht. Diese Quellen entspringen im Keupermergel am Fusse des Gebirgszuges von Muschelkalk, welcher sich östlich und westlich um Göttingen zieht. Ihr Ausfluss ist so reichlich, dass mehrere Mühlen dadurch getrieben werden. In den Becken, welche von den Quellen gebildet werden, sieht man eine beständig fortdauernde Entwickelung von Gasblasen. Das Wasser ist sehr reines Quellwasser, welches in 10000 Theilen $4\frac{1}{2}$ Th. fester Bestandtheile enthält, bestehend aus Kochsalz, Gyps, kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Talkerde.

1) Journ. f. pract. Chem., XXXIV, 185.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LV, 368.

Die Luft ist ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas, das letztere jedoch in einigen bedeutend vermindert, zwischen 8 und 9 Procent; in einer derselben beträgt seine Menge 18,8 Proc.

Schwendler stellt sich vor, dass die Ursache dieses weniger gewöhnlichen Phänomens darin liege, dass das Tagewasser, welches in den Spalten des Gebirges niedersinkt, um nachher aus diesen Quellen wieder hervorzukommen, durch irgend einen Umstand in den Spalten durch kleine Luftsäulen unterbrochen werde, gleichwie in den Catalanischen Gebläsemaschinen, und dass diese Luft, zwischen dem Grus der Erdschicht, durch welche das Wasser filtrirt wird, in Blasen vertheilt an die Oberfläche komme. Diese Erklärung hat eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Schwieriger ist es von dem Verschwinden eines grossen Theils von dem Sauerstoff Rechenschaft zu geben. Die Quellen, welche auf der westlichen Seite hervorkommen, enthalten weniger Sauerstoff, als die, welche auf der östlichen Seite hervorbrechen, aber sie gehen durch ein weiter ausgebreitetes Mergellager, als die auf der östlichen Seite, und das darin vorhandene kohlensaure Eisenoxydul und Manganoxydul können durch höhere Oxydation einen guten Theil von dem Sauerstoff der Luft aufnehmen und dabei das Wasser mit Kohlensäuregas versehen, denn das Gas, welches durch Kochen aus dem Wasser ausgetrieben wird, besteht aus 76,8 Th. Stickgas und Sauerstoffgas und 23,2 Th. Kohlensäuregas.

E. Wolff[1]) hat eine sehr schöne analytische Gebirgsar ten.

---

1) Journ. f. pract. Ch. XXXIV, 193.

Arbeit über die Zusammensetzung verschiedener vulkanischer Gebirgsarten, besonders der Porphyre ausgeführt, aber sie fällt zu direct in die Geologie, als dass ich hier mehr als sie angeben könnte, als eine Anwendung der Mineralchemie auf die Geologie. Was in dieser Arbeit die Mineralogie besonders interessirt, habe ich im Vorhergehenden einzeln daraus mitgetheilt.

Ebelmen [1]) hat interessante Untersuchungen über die Verwitterungen der Gebirgsarten, und G. Bischoff [2]) wichtige Betrachtungen über die Art mitgetheilt, wie die Quarzgänge gebildet worden sind. Beide Arbeiten kann ich hier nur anzeigen, weil sie, ungeachtet ihres chemischen Inhalts, ausserhalb des Zwecks meines Berichts liegen.

---

1) Ann. des Mines. 4 S. VII, 123.
2) Edinb. new Phil. Journ. XXXVIII, 344. XXXIX, 125.

Organische Chemie.

Pflanzenchemie.

Unter den Ansichten über die organische Zu-mensetzung, welche allgemeinere Annahme in Wissenschaft erlangt haben, sind es insbeson-zwei, welche dazu beigetragen haben, die Be-e irre zu führen und eine besonnene For-ung nach richtigeren Kenntnissen zu verhindern. e sind die Metalepsie mit ihren chemischen en und die Lehre von mehrbasischen Säuren.

Ueber die organische Zusammensetzungsart.

Diese beiden Ansichten geben einen oberfläch-en und leicht anwendbaren Erklärungsgrund gewisse, im Gebiete der organischen Chemie kommende Phänomene, beide aber, wenn sie etwas mehr als nothdürftige Erklärungen noch t verstandener innerer Verhältnisse angesehen als Theorien angenommen werden, welche richtige und ganze innere Verhältniss zeigen, chen alles weitere Forschen nach richtigeren griffen ab und versetzen den, welcher sie mit er Ueberzeugung ergreift, in eine Stellung, in er glaubt eine klare Auffassung von dem onellen Verhältnisse zu haben, während seine griffe bei dem rein empirischen stehen geblie-n sind, das er irrthümlich für das rationelle

genommen hat. Es ist eine Art von wissenschaftlichem Wahn, der aber, wie schon mancher Wahn, seine enthusiastischen Apostel erhalten hat, welche ihn zur Zeit und zur Unzeit predigen. Unter diesen sind Gerhardt und Laurent am weitesten gegangen; aber die Lehren der Wissenschaft werden von ihnen auf eine so ungleiche Weise umgeschaffen und verdreht, dass aus *ihren* Bestrebungen mit der Zeit unzweifelhaft klar eingesehen werden wird, dass dieses nicht der richtige Weg ist. Inzwischen ist eine Deductio in absurdum nicht der Beweisgrund, welcher am besten in Anspruch zu nehmen ist, wenn andere zugänglich sind. Lassen wir daher die Enthusiasten ihren Weg gehen, so weit sie es vermögen, aber wir selbst wollen einen anderen und besonneneren betreten.

Schon haben einige unter denen, welche die Metalepsie mit ihren Typen mit mehr oder weniger Ueberzeugung ergriffen, zu bemerken angefangen, dass sie innere Verhältnisse verhüllt, ohne sie zu erklären. So habe ich im vorigen Jahresberichte, S. 321, angeführt, dass Cahours die Erfahrung gemacht hat, dass bei der Substitution des Wasserstoffs gegen Chlor oder Brom gewisse Wasserstoffatome leicht und andere dagegen schwierig oder gar nicht ausgewechselt werden, und dass also eine Verschiedenheit in der Art liegen muss, nach welcher die letzteren in der Verbindung enthalten sind. Dies ist ein Versuch, um mit einem schärferen Blick den Schleier zu durchdringen, womit die Metalepsie und die Typen-Theorie die organische Verbindungsweise umhüllt, den wir ihm in Rechnung bringen müssen.

Millon [1]) hat seinerseits einige Ansichten über die Art der Verbindungen der Grundstoffe in der organischen Natur aufgestellt. Er hat dabei die Ungeneigtheit bemerkt, welche sich bei Verbindungen organischer Art zeigt, den chemischen Verbindungsgesetzen sogleich in der Art zu gehorchen, welche in unorganischen Verbindungen gewöhnlich ist. Es ist nämlich bekannt, dass z. B. die Verbindungen von Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd u. s. w. mit Säuren sich mit kaustischen Alkalien mischen lassen, ohne dass sich diese sogleich der Säure bemächtigen, was stattfinden würde, wenn die Base von rein unorganischer Art wäre, und er fügt diesem Beispiel auch noch die Schwierigkeit hinzu, mit welcher sich aus Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff der letztere von dem ersteren abscheiden lässt, wenn man den Kohlenwasserstoff mit Metalloxyden behandelt, während dagegen der Wasserstoff in den Verbindungen mit Schwefel, Selen und Phosphor mit der grössten Leichtigkeit oxydirt wird.

Diese Verhältnisse sind auch sehr merkwürdig. Die Ursache derselben ist uns unbekannt. Dass sie in Etwas liegen muss, was von der Vereinigungsweise abhängt, ist deutlich, aber was dies ist, sehen wir noch nicht ein. Es ist nicht bloss das chemische Vereinigungsstreben, welches sich bei den gewöhnlicheren Wärmegraden unwirksam zeigt; auch übt der elektrische Strom auf diese Verbindungen keine Wirkung aus zur Trennung ihrer Bestandtheile. Aber dies gehört nicht

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 385.

bloss den organischen Verbindungen an, es zeigt sich auch bei gewissen unorganischen, z. B. bei den Salzen von der dithionigen Säure, Trithionsäure und Tetrathionsäure, welche durch Vermischen mit stärkeren Säuren nicht eher zersetzt werden, als bis diese länger oder in der Wärme darauf einwirken, und dies muss auch hier eine ähnliche Ursache haben.

Millon, geleitet von dem Beispiel mit Kohlenwasserstoffgas, worin der Wasserstoff nicht durch Metalloxyde oxydirt wird, glaubt gefunden zu haben, dass die Ursache darin liege, dass in den unorganischen Zusammensetzungen die Verbindung von der *Juxtaposition* der Atome abhänge, in der organischen dagegen davon, dass sie sich einander durchdringen (qu'ils se pénètrent), und dass es der Kohlenstoff sei, welcher, ausnahmsweise von allen anderen Grundstoffen, die Eigenschaft habe, dass seine Atome durchdringlich seien, weshalb auch keine organische Zusammensetzung existire, worin nicht Kohlenstoff enthalten ist. Millon scheint nicht bemerkt zu haben, dass mit dem Begriffe von Atomen der von Durchdringlichkeit ganz unvereinbar ist, und dass also diese Erklärung nichts anderes ist als eine unlogische Fiction.

„Die Kohlenstoffatome", sagt er, „in der organischen Natur so durchdrungen mit Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff machen also eine ganz neue Klasse von Körpern aus, welche nicht durch ihre Bestandtheile, sondern in ihrer Ganzheit wirken. Durch ein Missverstehen dieses Verhältnisses sind einige Chemiker dahin geführt worden, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff

und Sauerstoff eine Menge von, dem grösseren Theil nach eingebildeten Körpern zusammen zu setzen, welche sie *Radicale* nennen, und diese hat ihn, trotz aller Reactionen, eine besondere Rolle spielen lassen, während es nichts weiter bedurft hätte, als die vollkommene Vereinigung mehrerer organischer Elemente zu signalisiren und nach Anhaltung der Phänomene ihr allgemeines Streben anzugeben, Verbindungen einzugehen oder zersetzt zu werden. Der mit anderen Grundstoffen durchdrungene Kohlenstoff hat eine ganz eigenthümliche Stabilität. Das organische Molekül öffnet sich nur für die Substitution, aber es hat seine Beständigkeit in der Anzahl der Grundstoffe".

Auf dieser aus losem Sand aufgeworfenen Grundlage kommt Millon dann zu einer Art Typen-Theorie, worin er annimmt, dass nur eine sehr beschränkte Anzahl von Typen existiren und dass die ganze grosse Umwechselung darauf beruhe, dass ein Typ bestehen kann, wenn auch Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, oder Kohlenstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie sie Kohlensäure bilden, daraus weggenommen werden, oder selbst wenn beides auf ein Mal geschieht. Millon gibt einige Beispiele, aber er geht im Uebrigen in keine besondere Einzelheiten ein, und ich halte diese Probe für hinreichend, um ein richtiges Urtheil über diese Ansicht von der organischen Zusammensetzungsart zu begründen.

Nachdem nun im Verlauf einer längeren Zeit eine so grosse Anzahl von Ansichten aufgestellt worden ist, welche alle von einander verschieden sind, welche nicht einmal die jetzt allgemein vor-

herrschende Typen-Theorie und Metalepsie vereinigen können, so dürfte es wohl an der Zeit sein, darüber sich zu einigen, dass man wenigstens die rechte Richtung aufzufinden suche, in welcher es einige Wahrscheinlichkeit haben kann, sich dem Ziele zu nähern, wenn es auch nicht völlig glücken sollte, dasselbe zu erreichen.

Dass man nicht durch Erdichtungen von inneren Verhältnissen und Gesetzen dafür diesem Ziele näher komme, scheint so sonnenklar zu sein, dass es unbegreiflich sein würde, wie auch nur ein einziger Forscher einen solchen Weg versuchen konnte, wenn es nicht zugleich so leicht wäre, sich freien Gedankenspielen hinzugeben, und so verleitend, damit die Mehrzahl zu blenden, welche sich nicht mit etwas Begründendem beschäftigt, und deshalb in ihrer Verwunderung dem huldigt, was sie als kühnen Flug des Geistes ansieht. Aber die Wahrheit muss mühsam in der Wirklichkeit gesucht werden, und sie findet sich nicht ohne ernste und misstrauende Prüfung. Wer seiner Einbildungskraft bei der Forschung danach freies Spiel lässt, wird immer auf andere Wege geführt werden, als auf welchen sich die Wahrheit finden lässt.

Ich habe lange Zeit die Chemiker darauf aufmerksam zu machen gesucht, dass die Gesetze für die Verbindungen der Elemente unveränderlich sind und dass sie in der organischen wie in der unorganischen Natur in gleicher Art gelten müssen, was auch von sehr wenigen öffentlich bestritten wird. Auf die Art, wie diese Gesetze befolgt werden, wirken, wie wir wissen, in der organischen und unorganischen Natur Neben-Um-

ffate ein, welche in der organischen Natur zahlreicher sind, und unter diesem befinden sich nicht wenige von einer uns noch unbekannten Art, und dadurch werden die Vereinigungsproducte auch so mannichfach verschieden. Aber um die Vereinigungsweise zwischen den Grundstoffen aufzufinden, müssen wir von den einfachsten Formen davon in der unorganischen Natur ausgehen und uns auf Bekanntes stützen, um das Unbekannte aufzusuchen. Indem wir die Gesetze für die unorganische Vereinigungsweise als Leitfaden anwenden, öffnet sich für unsere Ansicht immer mehr und mehr in dem Organischen. Ich habe meine Ansichten früher in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte an zerstreuten Stellen dargestellt, aber ich habe sie in einer kürzlich der K. Akademie eingereichten Abhandlung [1]) zusammengestellt, um wo möglich eine besonnenere Richtung in dem allgemeinen Streben dieser Art zu veranlassen. Ich will hier aus ihrem Inhalt eine möglichst kurze Darstellung geben.

Wenn wir der unorganischen Verbindungsweise folgen, so zeigt es sich, dass sich Wasserstoff und Stickstoff, so wie auch Kohlenstoff und Stickstoff zu eigenthümlichen Körpern: Ammonium und Cyan, vereinigen, von denen sich das erstere wie ein Metall mit Quecksilber, Schwefel und Sauerstoff vereinigt, und diese Verbindungen wiederum mit Sulfiden und Säuren, gleichwie Sulfurete und Oxyde von einem alkalischen Metalle, und das letztere, gleichwie die einfachen Salzbilder, mit Metallen und mit Sauerstoff, mit den ersteren

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 54.

Salze und mit dem letzteren eine Säure bildend. Wir haben da unorganische Beispiele von zusammengesetzten Körpern, welche die Eigenschaften der Grundstoffe besitzen, und Vorbilder von zusammengesetzten Radicalen. Daraus folgte dann natürlich der Begriff von der Möglichkeit zusammengesetzter Radicale, und da wir sowohl Säuren als auch Basen haben, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, so hat uns dies zu der Ansicht geführt, dass Säuren und Basen auch in der organischen Natur ihre Radicale haben müssen, zusammengesetzt aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und in Folge dieses Begriffs ist es uns geglückt, gewisse derselben von Sauerstoff auf Schwefel oder Salzbilder zu übertragen, wodurch diese Ansicht aus einer blos wahrscheinlichen Vermuthung zu einer völligen chemischen Gewissheit übergegangen ist. Aber weshalb ist diese Gewissheit übersehen worden, weshalb hat man, wie vorhin von Millon angeführt wurde, diesen Begriff als eingebildet (imaginair) ansehen können? Die Veranlassung dazu liegt offenbar darin, dass, wiewohl wir eine so grosse Anzahl von organischen Oxyden kennen, nur äusserst wenige das Phänomen der Uebertragung des Radicals von Sauerstoff auf andere Grundstoffe gezeigt haben, und nur ein einziges, das Kakodyl, bis jetzt hat isolirt werden können. Anstatt von einem völlig bewiesenen Verhältniss auszugehen, um die Ursachen aufzusuchen, welche einen eben so klaren Beweis für alle verhindern, hat man den leitenden Begriff verworfen und neue Verhältnisse erdichtet, wie Dumas' Metalepsie und Typen-Theorie, und

Laurent's und Gerhardt's bunte Verdrehungen davon, und in diesen die Phänomene nach einer Weise erklärt, welche von einem Begriff von dem inneren Verhältniss gänzlich abführt, und dieses unter einer selbst gemachten theoretischen Hülle verbirgt, die für die Anhänger der Theorie völlig undurchsichtig ist.

Wenn wir uns dagegen bemühen die Ursache zu erforschen, warum so wenig über organische oder zusammengesetzte Radicale bekannt ist, so zeigt es sich sogleich, dass man nicht unbedingt das für das Radical von z. B. einer organischen Säure annehmen kann, was nicht Sauerstoff darin ist, denn in der rationellen Zusammensetzung der organischen Oxyde kommen Verhältnisse vor, welche zu ergründen wir noch weit entfernt sind. Wer in der Oxaminsäure oder in der Formyloxydschwefelsäure das als das Radical der Säure betrachten wollte, was nicht Sauerstoff ist, wie es bei der Schwefelsäure und Phosphorsäure geschieht, würde einen sehr grossen Fehler begehen. Denn wir wissen nun sehr gut, durch die Bereitung, dass die Oxaminsäure eine mit Oxamid gepaarte Oxalsäure ist, und dass in der Formyloxydschwefelsäure durch die bekannte Zusammensetzung der Schwefelsäure auch die Natur des Paarlings bekannt geworden ist, so dass wir also einen einigermassen zuverlässigen Begriff von der rationellen Zusammensetzung dieser Säuren haben. Aber wenn in der letzteren von diesen Säuren das Radical der Säure gleichwie das des Paarlings aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt wäre, so ist es klar, dass wir uns keinen Begriff von der ratio-

nellen Zusammensetzung derselben würden machen können.

Wenn wir wissen, dass es sehr wenige organische Stoffe gibt, welche nicht mit Schwefelsäure gepaarte Verbindungen bilden, dass ferner Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Oxalsäure eine grosse Anzahl von gepaarten Säuren geben, so ist es daraus klar, dass gepaarte Verbindungen weit allgemeiner vorkommen, als wir vor noch nicht so vielen Jahren zu glauben Grund hatten, und wir haben grosse Veranlassungen zu vermuthen, dass sie in der organischen Zusammensetzung viel allgemeiner sind, als in der unorganischen. Aber wenn so wohl die Säure als auch der Paarling einerlei Grundstoffe enthalten, wiewohl in einem ungleichen wechselseitigen Verhältnisse, so wird es unmöglich, aus der empirischen Zusammensetzung auf die rationelle zu schliessen, ohne solche veranlassende Facta, wie ich z. B. im Vorhergehenden, S. 93, angeführt habe, durch welche es dargelegt worden zu sein scheint, dass die Essigsäure eine gepaarte Oxalsäure ist. Hierzu kommt noch, dass gewisse, besonders sauerstofffreie Paarlinge in alle die Verbindungen folgen, welche ein Radical mit Sauerstoff, Schwefel und Salzbilder auswechselt, und wir haben in dem Elaylplatinchlorür ein Beispiel, wo das Elayl bei der Abscheidung des Platins von dem Chlor durch Zink mit dem ursprünglichen Radical des Chlorürs, Platin, in Verbindung bleibt. Dadurch wird es möglich zu verstehen, wie der Sauerstoff in der Essigsäure gegen Schwefel oder Chlor ausgewechselt werden kann, als hätte diese Säure ein aus C^4H^6 zusam-

mengesetztes Radical, weil der Paarling C^2H^6 dem CS^3 oder CCl^3 folgt, gleichwie er vorher mit CO^3 verbunden war.

Aber wenn die Essigsäure eine gepaarte Oxalsäure ist, wie viele von den bereits bekannten Säuren werden dann nicht eine ähnliche rationelle Zusammensetzung haben, wiewohl es uns nicht glückt darzulegen was darin Radical oder Paarling ist.

Dies kann selbst die Vermuthung veranlassen, dass die Anzahl der eigentlichen, nicht gepaarten Pflanzensäuren nicht sehr gross ist, und dass die grosse Anzahl von verschiedenen Pflanzensäuren, welche wir kennen gelernt haben, ihre verschiedenen Eigenschaften vorzüglich durch die verschiedenen Paarlinge, welche darin enthalten sind, besitzen.

Aber nachdem es durch diese Betrachtungen klar geworden ist, dass es zusammengesetzte Radicale giebt, und dass ein sehr grosser, um nicht zu sagen der grösste Theil organischer Verbindungen von einem chemisch wirksamen Oxyd eines zusammengesetzten Radicals ausgemacht wird welches durch den Paarling mit einem anderen darin chemisch unwirksamen Körper verbunden ist, entweder mit einem zusammengesetzten Radicale, oder dem Oxyd, Chlorür u. s. w. desselben, oder selbst mit einem solchen Körper, welcher vorher eine gepaarte Verbindung eingegangen ist, so sieht man leicht ein, warum es so schwierig ist, zusammengesetzte Radicale isolirt darzustellen und über sie sichere und richtige Begriffe zu bekommen. Allerdings sind wir zu keiner besonders erweiterten Kenntniss durch die Lehre von

zusammengesetzten Radicalen gekommen, von der wir nur erst eine höchst beschränkte Anwendung machen können. Aber wir haben kennen gelernt, welchen Weg wir zu gehen haben, was wir zu entdecken uns bestreben müssen, und wir haben eingesehen, dass die Lehre von chemischen Typen und deren Metalepsie uns unmöglich zu richtigen Begriffen führen kann, sondern dass sie ein Blendwerk ist, ein System von rein erdichteten Erklärungen, welche kein anderes Verdienst haben, als dass sie sich einem empirischen Resultat anpassen lassen, von dem sie uns falsch vorspiegeln, das Rationelle erreicht zu haben, indem sie, zum Trotz der mechanischen Möglichkeit und Gereimtheit, 1 Aequivalent von einem Grundstoff in dem angenommenen Typ, ohne dessen wesentliche Veränderung, durch 2, 3 bis 4 Aequivalente von einem oder zwei anderen Grundstoffen ersetzen lassen. Es wird eine Zeit kommen, wo es schwer sein wird zu begreifen, wie Ungereimtheiten von einer solchen Beschaffenheit jemals das Bürgerrecht erreichen konnten.

Wenden wir uns jetzt zu dem höchst wichtigen Phänomen der Substitution des Wasserstoffs durch Salzbilder oder der Salzbilder durch Wasserstoff, befreit von seinen unechten Sprösslingen: Metalepsie und chemischen Typen, so nimmt es eine unerwartete Klarheit, Einfachheit und Leichtfasslichkeit an.

Entweder geschieht diese Substitution in einem nicht gepaarten organischen Oxyd, oder in einem mit dem Paarlinge verbundenen Oxyd. In dem ersteren Falle wird das Radical des Oxyds zer-

stört, und es geht in ein weniger wasserstoffhaltiges über, verbunden gleichzeitig mit Chlor und mit Sauerstoff zu einem Oxychlorid. Die Verwandlungen des Aethyloxyds und des Pikramyloxyds (Bittermandelöls) sind dafür wohl bekannte Beispiele. Ausserdem komme ich weiter unten beim Aethyloxyd auf die Verwandlungen desselben durch Chlor besonders wieder zurück, welches mit Oxalchlorid, CCl^5, welches übrig bleibt, und mit Kohlensäure, welche gasförmig weggeht, endigt.

In dem letzteren Falle, wo ein Paarling verbunden ist, lässt es sich nicht denken, dass der Wasserstoff gleichzeitig in dem wirksamen Oxyd und in dem Paarlinge substituirt werde. Das eine oder das andere muss zuerst verwandelt werden, und davon rührt her, was die Verwunderung der Metaleptiker erregt hat, dass gewisse Wasserstoffatome auf eine andere Weise mit dem organischen Körper verbunden zu sein scheinen, wie die übrigen. So weit wir aus der jetzt gemachten Erfahrung schliessen können, ist es der Paarling, welcher zuerst ausgewechselt wird, wodurch er, wenn er ein zusammengesetztes Radical war, in ein Chlorür von einem anderen, weniger wasserstoffhaltigen verwandelt wird, und dieses geschieht stufenweise, so dass für jedes Aequivalent Wasserstoff, welches ausgewechselt wird, das Chlorid von einem neuen Radical entsteht, bis zuletzt nur noch eine Verbindung von Kohlenstoff mit Chlor übrig ist. Aber die neue Verbindung verliert dabei nicht ihren Platz als Paarling, sondern sie erhält sich darin. War der Paarling ein Oxyd, so entstehen je nach dem ungleichen Auswechseln ungleich zusammengesetzte Oxychloride, welche

der Urheber der Theorie überliess, verdunkelt wurde.

In den Substitutions-Phänomenen liegt allerdings noch viel, was sich auf diese Weise noch nicht genügend einsehen lässt, aber hüten wir uns vor erdichteten Erklärungen, und überlassen wir es einer klareren Einsicht durch eine erweiterte Erfahrung.

Ich komme nun zu der Ansicht von den mehrbasischen Säuren. Bekanntlich wurde diese Ansicht von Liebig erfunden, um den Wasserverlust zu erklären, welchen citronensaure Salze und die Doppelsalze der Weinsäure mit Antimonoxyd in einer gewissen höheren Temperatur erleiden. Es wird auch bekannt sein, dass ich durch Versuche gezeigt habe, wie dieser Wasserverlust entsteht, und dass diese Theorie nicht auf die Fälle anwendbar ist, für welche sie ausgedacht worden war. Sie ist jedoch nachher festgehalten, nicht allein von Liebig und seiner Schule, sondern auch von anderen Chemikern. Nachdem die Gründe für die Anwendung dieser Ansicht auf die Citronensäure und Weinsäure weggefallen waren, hat man sie auf andere Säuren angewandt, und das Atomgewicht verdoppelt, die sauren Salze davon einbasische genannt, so dass auf diese Weise die neutralen Salze zu zweibasischen wurden. Die Gründe, worauf man sich dabei gestützt hat, sind meistens sehr lose gewesen, z. B. dass eine Säure, welche mit Baryterde oder mit Silberoxyd ein saures Salz bildet, eine zweibasische sein müsse, so wie auch eine Säure, welche ein Salz bildet, in welchem das Krystallwasser zu $\frac{1}{2}$ At. ausfällt, $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$ u. s. w. Irgend eine gewisse Basis zu

wählen, welche selten saure Salze bildet, als Beweis, dass wenn dies geschieht, die Säure zweibasisch sei, ist eine ganz willkührliche Voraussetzung. Schwefelsäure wäre dann vorzugsweise eine zweibasische Säure, wofür sie jedoch niemals angesehen worden ist, und Verbindungen von 2 Atomen von einem Salz mit 1, 3 und 5 At. Krystallwasser gehören zu ganz gewöhnlichen Verbindungsverhältnissen. Fresenius [1]) hat auf eine eben so gründliche als anspruchslose Weise diese und mehrere andere Gründe, nach welchen eine Säure als mehrbasisch betrachtet wird, einer Prüfung unterworfen und hat gezeigt, dass mit einiger Zuversicht Schlüsse daraus nicht gezogen werden können.

Es ist jedoch keinesweges meine Meinung, die Existenz von Säuren zu läugnen, welche sowohl 2 als auch 3 Atome Basis sättigen. Es war lange Zeit vor der Liebig'schen Theorie bekannt, dass z. B. Arseniksäure, Phosphorsäure, Talgsäure mit 1 Atom Basis ein saures und erst mit 2 Atomen ein neutrales Salz bilden, welches jedoch, wenn die Basis ein Alkali ist, alkalische Reaction besitzt. Der Grund davon ist uns nicht bekannt. Die Succinschwefelsäure gibt mit 2 Atomen Basis ein schwachsaures und mit 3 Atomen ein neutrales Salz. Aber diese Säure ist nicht in der Art dreibasisch, wie Liebig meint. Sie besteht nämlich aus 3 Atomen Säure, von denen 2 Schwefelsäure sind, und die dritte eine organische Säure ist $= C^8H^6O^5$. Wenn die beiden Atome Schwefelsäure gesättigt werden, so hat man ein Salz, worin

1) Annal. der Chem. und Pharm. LIII, 237.

die organische nicht gesättigte Säure, die saure Reaction bewirkt, und wenn auch diese gesättigt wird, so hat man ein neutrales dreibasisches Salz. Aber hier liegt es klar vor Augen, dass eine jede von diesen Säuren durch nur 1 Atom Basis gesättigt wird. Wir haben verschiedene gepaarte Schwefelsäuren, welche aus 2 Atomen Säure und 1 Atom von dem Paarling bestehen. Es spricht sich von selbst aus, dass sie auf ähnliche Weise zweibasische sind. Ein sicherlich gleich beschaffenes inneres Verhältniss liegt den dreibasischen, ganz unorganischen Säuren zu Grunde, welche ich in diesem Jahresberichte, S. 95, unter dem Namen sulfazotige Säuren angeführt habe, und im Folgenden werden wir ein sehr interessantes Beispiel dafür in der Chelidonsäure kennen lernen.

Es möge mir erlaubt sein, hier daran zu erinnern, dass ich schon im Jahresberichte 1840, S. 350, in der langen Note, den Begriff von gepaarten Verbindungen, welche Verbindungsweise damals noch nicht mit einer besonderen Benennung belegt worden war, entwickelt und den Einfluss dieser Verbindungsart sowohl bei der Beurtheilung der rationellen Zusammensetzung organischer Körper, als auch für eine richtigere Erforschung der gerade damals neu geweckten Idee von mehrbasischen Säuren dargelegt habe. Aber da das, was ich dort angeführt habe, fast ohne alle Aufmerksamkeit geblieben ist, so glaubte ich, es gereiche der Wissenschaft zum Vortheil, diese Begriffe hier von Neuem und ausführlicher darzustellen.

Sauerstoffgas-Entwickelung von lebenden Pflanzen.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 411, der Versuche von Schultz, welche zeigten, dass grüne Pflanzen im Sonnenlichte Sauerstoffgas ent-

wickeln, wenn sie mit sehr verdünnten Auflösungen von verschiedenen anderen Körpern, als Kohlensäure, umgeben werden, so wie auch den prüfenden Versuche über denselben Gegenstand von Boussingault, welche die Richtigkeit dieser Angabe bestreiten. Mit einem gleichen, verneinenden Resultate sind Schultz's Angaben von Griesebach [1]) und von Grischow [2]) geprüft worden. Der letztere bestreitet ebenfalls Draper's Angabe (Jahresb. 1845, S. 337), nach welcher frische Blätter im Sonnenschein Kohlensäuregas aus neutralem kohlensauren Natron entwickeln sollten.

Entwickelung von Kohlensäuregas von lebenden Pflanzen.

Hoffmann [3]) hat durch Versuche gezeigt, dass Schwämme, sowohl im Sonnenschein als auch im Dunklen, Kohlensäure in der Luft entwickeln. Dasselbe war auch der Fall mit verschiedenen Species von Hypnum, ungeachtet ihrer grünen Farbe, deren Natur er für anders beschaffen als die des gewöhnlichen Blattgrüns ansieht. Die Entwickelung der Kohlensäure aus diesen Moosen war jedoch viel geringer als aus den Schwämmen. Aber er fand die Entwickelung von Kohlensäure auch bei Euphorbia Peplus, Urtica urens und Cichorium Endivia, jedoch im Sonnenschein vermindert.

Reifen der Früchte.

Ueber das Reifen der saftigen Früchte sind Versuche von Fremy [4]) angestellt worden, deren Resultate im Folgenden zusammengefasst werden können:

---

1) Poggend. Ann. LXIV, 630.
2) Journ. für pract. Chem. XXXIV, 163.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LIII, 242.
4) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 460.

1. Der Fortgang des Reifens einer saftigen Frucht wird sogleich unterbrochen, wenn man sie mit einem Firniss überzieht, welcher die Gemeinschaft mit der Luft und die Abdunstung aufhebt.

2. Während des Reifens wird der Sauerstoff der Luft in Kohlensäure verwandelt.

3. Die in reifenden Früchten enthaltene Luft ist häufig ein Gemenge von Kohlensäuregas und Stickgas. Sauerstoffgas ist nicht in bemerkenswerther Menge darin enthalten; aber dagegen ist es in der Luft enthalten, welche ganz unreife Früchte einschliessen.

4. Die Weinsäure in den Trauben entsteht nicht durch Verwandlung irgend einer anderen Säure, indem sie sich schon beim ersten Beginn ihrer Entwickelung darin befindet.

5. Wird ein Baum während des Reifens seiner Frucht mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Alkali begossen, so schreitet das Phänomen des Reifens fort, die Frucht bekommt ihre Farbe und ihren Geruch, aber es bildet sich darin kein Zucker, weil das Alkali durch eine zu frühzeitige Sättigung der freien Säure in der Frucht die Einwirkung derselben zur Bildung von Zucker verhindert.

6. Nach stattgefundenem Reifen findet man die freie Säure in der Frucht nicht zerstört, sondern mit Alkali oder mit Kalkerde gesättigt.

7. Die Veränderungen, welche die Früchte nach dem Abpflücken vom Baum erleiden, werden einem wesentlichen Theil nach durch den Sauerstoff der Luft bedingt.

Endlich so haben seine Versuche auch ausgewiesen, dass stickstoffhaltige Körper thierischen oder

anzlichen Ursprungs auf die Zusammensetzung der flanzensauren Salze in der Art einwirken, dass ie Säure zerstört wird und sich die Base mit ohlensäure vereinigt. Daraus kann man erklären, ie der kohlensaure Kalk in Pflanzen gebildet wird, nd woher das Alkali kommt, welches allmälig e Säure beim Reifen der Früchte sättigt.

Oxalsaure Kalkerde in Pflanzen.

Bayley 1) hat gezeigt, dass der grössere Theil r Pflanzen in den Zellen sowohl der Rinde als ch des Stammes und der Blätter mikroskopische rystalle enthält, welche oxalsaure Kalkerde sind. agegen konnte er sie nicht in Pflanzen entdecken, elche den Syngenesisten, Labiaten, Gramineen, arrn, Moosen und Algen angehören. In den Kartofeln und im Knoblauch fand er andere mikroskopische Krystalle, welche phosphorsaure Kalkerde zu sein schienen.

Schwefel in Pflanzen.

Vogel d. J. 2) hat neue Versuche über den rsprung des Schwefels in den Cruciferen angestellt (Vergl. Jahresb. 1844, S. 310.). Er säte e Samen von der Kresse (Lepidium sativum) in rstossenes Glas, worin keine Schwefelverbindung er schwefelsaures Salz entdeckt werden konnte, goss sie mit reinem schwefelfreien Wasser, und ss sie in einer Luft wachsen, welche er von it zu Zeit mit einer Lösung von schwefelsaurem pferoxyd prüfte, womit er sie frei von Schwefelwasserstoff fand. Nach einigen Monaten erhielt eine Erndte von Kresse mit reifen und keimten Samen, welche nach dem Trocknen und rbrennen mit einem Gemenge von kohlensaurem

1) Bibl. univ. Genève. LVI, 388.
2) L'Institut. Nr. 602. p. 247.

Alkali und Salpeter einen doppelt so grossen Gehalt an Schwefel ausweisen, als ein gleiches Gewicht von dem ausgesäheten Samen gegeben hatte. Aber er fand auch, dass in Gartenerde gesähete und in der Luft gewachsene Kresse viel üppiger und rascher reif wurde, und dass diese dann 4 bis 5 Mal so viel Schwefel, als der ausgesähete Samen enthielt. Die in Glaspulver gewachsene Kresse enthielt nur 0,63 Proc. Schwefel, aber die in Gartenerde gewachsene bis zu 1,34 Procent. Diese Versuche können auf zweierlei Weise gedeutet werden: entweder ist der Schwefel kein einfacher Körper, sondern er wird bei den chemischen Processen in der Pflanze zusammengesetzt, oder er hat bei den Versuchen einen Ursprung gefunden, dessen Quelle unentdeckt geblieben ist. Vogel hält die letztere Deutung für die wahrscheinlichste. Aber es würde doch von grossem Interesse sein, diese Versuche so fortzusetzen, dass dieser verborgene Ursprung des Schwefels endlich einmal entdeckt würde.

Ackererde. Phillips[1]) hat einige Analysen von Ackererde ausgeführt. Er fand, dass ein Theil von dem Eisen in Gestalt von Oxydul darin enthalten ist, gewöhnlich verbunden mit huminartigen Säuren, und dass das Eisen nicht, wie man vermuthet hat, einen schädlichen Einfluss auf die Pflanzen ausübt.

Auch hat Baumhauer[2]) mit besonders grosser Sorgfalt ausgeführte Analysen von Ackererde, einigen Mergelarten und vom Untergrunde gemacht. Ich verbrauche hier keinen Platz mit den Einzelheiten

1) Phil. Mag. XXVI, 437.
2) Scheikundige Oederzoek. II, 485.

dieser Analysen, da sie eigentlich in die Agricultur-Wissenschaft gehören.

Stickstoffgehalt der Nahrungsmittel.

Ueber den Gehalt an Stickstoff in Pflanzen- und Thierstoffen, welche als Nahrungsmittel angewandt werden, sind Untersuchungen von Kemp und Schlossberger[1]) angestellt worden, in der Absicht, um nach dem gefundenen Stickstoffgehalt den relativen Werth als Nahrungsmittel zu berechnen. In Betreff der Resultate muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Blausäure, hervorgebracht aus Salpetersäure mit nicht stickstoffhaltigen Pflanzenkörpern.

Sobrero[2]) hat einige Angaben mitgetheilt, welche bestätigen, dass Salpetersäure bei ihrer zersetzenden Einwirkung auf nicht stickstoffhaltige Pflanzenstoffe häufig unter den flüchtigen Producten auch Blausäure hervorbringt. Bereitet man nach der von Liebig angegebenen Methode salpetrigsaures Aethyloxyd, indem man die Dämpfe von salpetriger Säure in schwachen Alkohol leitet, so erhält man sowohl Blausäure als auch Ammoniak, welche reines Wasser aus dem gebildeten Aether auszieht. Leitet man die Dämpfe von salpetrigsaurem Aethyloxyd oder ein Gemenge von Stickoxydgas mit dem Dämpfen von gewöhnlichem Aether oder von Terpenthinöl durch ein glühendes Porcellanrohr, so bilden sich Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure, und durch die Behandlung von Harzen, fetten Oelen, Zucker u. s. w. mit Salpetersäure bekommt man ebenfalls Blausäure unter den Zersetzungsproducten besonders am Ende der Operation.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVI, 78.

2) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 16.

Pflanzensäuren. Amidsäuren.

Bei der Entdeckung der Oxaminsäure, Jahresb. 1843, S. 80, legte ich dar, dass diese Säure eine mit Oxamid gepaarte Oxalsäure ist. Nachher hat es sich gezeigt, dass auch andere Säuren eine gepaarte Verbindung mit ihrem Amid eingehen können, und dass sie in dieser Verbindung eigenthümliche Salze bilden. Ich zeigte im vorigen Jahresberichte, S. 444, dass eine von Fehling entdeckte Verbindung ein Salz von Bernsteinsäure ist, gepaart mit dem Amid derselben. Laurent[1] hat dieser Verbindungsart eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und noch mehrere andere Säuren dieser Art entdeckt. Nach dem Beispiel der Oxaminsäure schlage ich vor, für sie den allgemeinen Namen *Aminsäuren* anzuwenden.

Diese Säuren bilden sich nach Laurent fast immer, wenn eine wasserfreie Säure mit Ammoniak verbunden wird. Das Salz bekommt das Ansehen, als wäre es ein neutrales Ammoniaksalz (d. h. nicht ein Ammoniumoxydsalz), und es hat ganz und gar die Zusammensetzung desselben. Aber bei der Bildung desselben vereinigen sich 2 Atome von der wasserfreien Säure mit 2 Aequivalenten Ammoniak, von denen sich das eine zersetzt in Amid, dadurch, dass sich das zweite mit 2 Atomen Wasserstoff aus dem Ammoniak und 1 Atom Sauerstoff aus dem einen von den Atomen der Säure vereinigt, womit das unzersetzte Ammoniak-Aequivalent Ammoniumoxyd hervorbringt. Das reducirte Atom von der Säure vereinigt sich mit dem Amid und geht eine gepaarte Verbindung mit der Säure ein, die sich mit dem neu gebilde-

1) Comptes rend. mensuels. April und Mai, 1845. p. 143.

Aequivalent Ammoniumoxyd vereinigt. Das Salz bekommt dann absolut dieselbe empirische Zusammensetzung wie 2 Atome von dem wasserfreien Ammoniaksalze der Säure. Aber diese Erklärung würde nur ein Phantasiebild sein, wenn nicht die Reactionen es ganz anders auswiesen. Wird Alkali zu dem Salze gesetzt, so entwickelt sich Ammoniak, was aber nur die Hälfte von dem beträgt, was die Säure aufgenommen hatte, während die andere Hälfte in dem Kali- oder Natronsalze zurückbleibt, welches nun alle Eigenschaften eines aminsauren Salzes hat, und als Beweis, dass Ammoniak oder Ammoniumoxyd nicht darin enthalten ist, entscheidet der Umstand, dass das Natronsalz mit Platinchlorid keinen Platinsalmiak hervorbringt. Diese Ansicht kann dadurch als ziemlich sicher dargelegt angesehen werden.

Es ist oft nicht so leicht, die Verbindung einer wasserfreien Verbindung mit trocknem Ammoniak hervorzubringen, aber Laurent hat gefunden, dass dies sehr leicht geschieht, wenn man die Säure in wasserfreiem Alkohol auflöst oder auch nur damit anfeuchtet, und Ammoniakgas bis zur völligen Sättigung hineinleitet.

Selbst die Aethylverbindungen dieser Säuren pflegen nach der Auflösung in wasserfreiem Alkohol und nach dem Vermischen mit Ammoniak, wiewohl erst nach längerer Einwirkung, zuweilen nur das Amid der Säure, und zuweilen auch ein aminsaures Ammoniumoxydsalz hervorzubringen.

Laurent's Versuche haben diesen Gegenstand auf einen richtigen und klaren Fuss gebracht. Von ihm untersuchte Aminsäuren sind die von Weinsäure, Milchsäure und Camphersäure.

Tartraminsäure. Wasserfreie Weinsäure wird mit ein wenig Alkohol übergossen und Ammoniakgas hineingeleitet. Nach der Sättigung hat man zwei Schichten von Flüssigkeiten, von denen die obere Alkohol ist und die untere eine Lösung von tartraminsaurem Ammoniumoxyd. Dieses Salz ist unlöslich in Alkohol, aber so leicht löslich in Wasser, dass es durch Alkohol daraus in flüssiger Form niedergeschlagen wird. Im Exsiccator trocknet es zu einer undeutlich krystallinischen Masse ein. Es besteht aus $NH^4\bar{T}r + NH^2C^4H^4O^4$. Seine Lösung in Wasser fällt nicht eine Lösung von Chlorcalcium, wird aber Alkohol hinzugefügt, so gelatinirt sie beim Erwärmen. Es sieht danach aus, als wäre es Laurent nicht geglückt, das Salz frei von einer Einmengung von sogenanntem Tartralat zu erhalten.

Lactaminsäure. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 787, Pelouze's Angabe an, dass sich wasserfreie Milchsäure mit 1 Aequivalent wasserfreiem Ammoniak vereinigt zu $NH^3 + C^6H^{10}O^5$. Laurent hat gezeigt, dass diese Verbindung lactaminsaures Ammoniumoxyd ist $= NH^4C^6H^{10}O^6 + NH^2C^6H^{10}O^4$, und dass, wenn man das Salz in Wasser auflöst, den Ueberschuss von freiem Ammoniak davon abdunsten lässt, und dann Platinchlorid hinzusetzt, sich Platinsalmiak niederschlägt, welcher nur der Hälfte von dem Ammoniak entspricht, welches sich mit der Säure verbunden hatte, und dass in der Lösung Lactaminsäure mit dem Ueberschuss von hinzugesetztem Platinchlorid übrig bleibt. Wird diese Flüssigkeit dann gekocht, so wird die Lactaminsäure zerstört,

indem sich Ammonium neu bildet und Platinsalmiak niedergeschlagen wird.

Aber das lactaminsaure Ammoniumoxyd verträgt nicht die Verdunstung in der Wärme, sondern es wird zersetzt, so dass Lactamid beim Erkalten daraus anschiesst.

Camphaminsäure. Laurent fand, dass wenn man wasserfreie Kamphersäure in wasserfreiem Alkohol auflöst und in die erhitzte Lösung Ammoniakgas bis zur völligen Sättigung der Säure hineinleitet, camphaminsaures Ammoniumoxyd erhalten wird = $NH^4C^{10}H^{14}O^3 + NH^2C^{10}H^{14}O^2$. Wird aus dieser Lösung der Alkohol weggedunstet, das Salz in vielem Wasser aufgelöst und das Ammoniumoxyd schwach mit Salzsäure übersättigt, so schiesst beim gelinden Verdunsten in der Wärme die Camphaminsäure in Krystallen daraus an, welche durch Auflösen in wasserhaltigem Alkohol und Krystallisation bei freiwilliger Verdunstung rein und in grösseren Krystallen erhalten werden. Camphaminsäure.

Scheidet man die Säure aus einer concentrirten Lösung des Salzes durch Salzsäure ab, so setzt sie sich in Gestalt einer dicken, zähen, klebenden Masse ab, welche erst nach einiger Zeit erhärtet. Löst man sie aber dann in wasserhaltigem Alkohol auf, so erhält man sie daraus regelmässig angeschossen.

Die Camphaminsäure bildet grosse, farblose, durchsichtige, gerade, rechtwinkliche Prismen, zweiseitig zugespitzt mit 114°, 30 Endkanten, und deren Seitenkanten durch schmale Flächen ersetzt sind, die sich auch an den Seitenkanten der Zuspitzung fortsetzen. Sie lässt sich schmelzen und schiesst beim Erkalten partiell in rhomboëdrischen

len an. Das Uebrige, welches eine Ve
ng erlitten hat, erstarrt glasähnlich. Di
nimmt die rhomboëdrische Gestalt an, selb
sie rasch aus einem Tropfen von der wa
esättigten Lösung anschiesst. Wird sie abe
unter einem Mikroscope betrachtet, so sieh
ie spitzen Ecken abgestumpft und das Rhom
in dieser Richtung verlängert. Die Säu
werlöslich in kaltem Wasser, leichter lö
n warmem, und am leichtesten löslich i
iol.

ie Krystalle sind wasserhaltige Camphamin
$= HC^6H^{10}O^5 + NH^2C^6H^{10}O^4$.

alaguti, welcher zuerst das camphamin
Ammoniumoxyd hervorbrachte, aber es ir
lich für wasserfreies camphersaures Ammoni
, fand, dass sich die Salze, welche aus die
Salz durch doppelte Zersetzung hervorgebrach
len, anders verhalten, als die von campher
em Ammoniumoxyd, und er zog daraus de
luss, dass die wasserfreie Camphersäure ander
e bilde, als die wasserhaltige. Laurent ha
eigt, dass diese Salze camphaminsaure sind.

Das Ammoniumoxydsalz wird erhalten, wenn
die wasserfreie Säure in kaustischem oder koh
saurem Ammoniak, in Alkohol oder in Wasser
löst, worauf es nach dem Verdunsten in gelin
Wärme syrupdick zurückbleibt. Aber nac
igen Tagen erstarrt es zu einer weissen kry
linischen Masse, welche schwach säuerlich bit
schmeckt, 1 Atom Krystallwasser enthält, und
lche mit 2 Atomen wasserfreiem camphersaures
moniumoxyd isomerisch ist. Es lässt sich bei

$+100^{0}$ schmelzen und ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol unauflöslich.

Die Salze von *Bleioxyd* und *Silberoxyd* sind beide in siedendem Wasser auflöslich und können daraus krystallisirt erhalten werden.

Wird das Ammoniumoxydsalz geschmolzen, dann bis zu $+150^{0}$ bis $+160^{0}$ erhitzt und in dieser Temperatur so lange erhalten, als sich noch Ammoniak und Wasser daraus entfernt, so erhält man beim Erkalten eine glasähnliche durchsichtige Masse, welche *Camphimid* ist $+ NH + 2C^{10}H^{14}O^{2}$; Es lässt sich sublimiren und setzt sich pulverförmig ab, aber dieses Pulver zeigt sich unter einem Mikroscope aus farrnkrautähnlichen Krystallformen bestehend. Es löst sich in warmem Alkohol und schiesst daraus an, beim raschen Erkalten in farrnkrautähnlichen und beim langsamen Erkalten in geschobenen sechsseitigen Blättern. Verdunstet man die Lösung in der Wärme, so wird es durchsichtig gummiähnlich und nach 24 Stunden undurchsichtig und warzenähnlich. Durch Kochen mit Kali entwickelt sich daraus Ammoniak. Löst man es in gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure, so scheidet Wasser eine krystallinische Masse daraus ab, deren Theile sich unter einem Mikroscope als aus 6 symmetrisch zusammengewachsenen Pyramiden bestehend darstellen. Es entsteht aus dem Ammoniumoxydsalze dadurch, dass sich das Ammoniumoxyd zersetzt in 1 Atom Wasser und 1 Aequivalent Ammoniak, welche weggehen, worauf 2 Atome Wasserstoff 1 Atom Sauerstoff aus der Säure wegnehmen, so dass NH $+ 2C^{10}H^{14}O^{2}$ übrig bleibt. Bei der Betrachtung dieser Amide hat man es häufig als entschieden

Camphimid

:n, dass der fernere Weggang von Wa
ı dem Amide herrühre, und dass al
matische Körper *Imid* = NH entsteh
ist dieses richtig, aber offenbar ist
der Wasserstoff von der Säure herrül
und dass man also das Amid des Oxy
weniger wasserhaltigen Radical ha
$NH^2 + C^{10} H^{12} O^2$. Es kann schwe
ngen, in Zukunft Verhältnisse zu en
lche entscheiden, was hier das Richtig
iufig kann gesagt werden, dass d
, welches den ersten Ursprung zu d
miden gegeben hat, $= NH^2 + C^8 H^6 O$
as Amid von der Säure, welche in d
refelsäure der Paarling für die Schw
t. Man erhält das Camphimid au
melzen der Camphaminsäure, wob
he Wasser der Säure und ausserde
ugebildetes Wasser weggeht.

n [1]) hat bemerkt, dass die Braunkohl
raunkohlengruben in der Gegend vo
bestimmte Neigung haben, bei ihre
ng in der Luft Ameisensäure zu bilden
[1]) gibt folgende Bereitungsmethode de
erjodids als die vortheilhafteste an, nac
m von 100 Th. angewandten Jods au
ute von 42 bis 45 Th. Formylsuper
en kann. Man löst 2 Theile krystal
lensaures Natron in 10 Theilen Wa
tzt 1 Theil Alkohol hinzu, erhitzt da
is zu + 60° bis 80° und setzt 1 Th.

Repert. Z. R. XXXVIII, 105.
de Pharm. et de Ch.. VII, 267.

Jod in kleinen Portionen nach einander hinzu, bis es aufgelöst und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Gegen das Ende fängt das Superjodid an, sich aus der noch warmen Flüssigkeit abzuscheiden. Die Flüssigkeit wird filtrirt und, ehe sie erkaltet ist, von Neuem bis zu derselben Temperatur erhitzt, und hierauf mit 2 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Alkohol vermischt. Dann wird ein starker Strom Chlorgas hineingeleitet, indem man sie fortwährend umrührt. Das Jodnatrium wird dadurch in Chlornatrium und Jod zersetzt, welches von Neuem auf den Alkohol in der Flüssigkeit einwirkt, und dadurch eine grosse Menge von Superjodid hervorbringt, während die Flüssigkeit durch einen geringen Ueberschuss an Jod gefärbt bleibt. Hat man dann eine grössere Masse von dem Superjodid erhalten, so wird dies abfiltrirt und die durchgegangene Flüssigkeit kann dann noch einmal mit kohlensaurem Natron und Alkohol vermischt und darauf mit Chlor behandelt werden, wobei sie von Neuem Superjodid liefert.

Aus der zuletzt abfiltrirten Mutterlauge, welche noch mehr als die Hälfte von dem angewandten Jod enthält, wird dieses durch im Ueberschuss hinzugesetzte Salpetersäure ausgefällt und so wieder gewonnen.

Filhol bemerkt, dass ein grosser Ueberschuss an Jod die Bildung von Superjodid bei dieser Bereitung verhindere, dass sie aber stattfinde, wenn man den Ueberschuss durch zugesetztes Alkali vermindere.

Millon [1]) hat bemerkt, dass das Superjodid

1) Chem. Gaz. Nr. 75, p. 489.

auch aus allen Zuckerarten, Gummi, Dextrin und aus gewissen proteinartigen Körpern hervorgebracht wird, wenn man sie in kleinen Portionen zu einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali setzt, gemengt mit einem gleichen Aequivalent Jod. Aber der Alkohol hat jedoch in Rücksicht auf die Quantität, welche erhalten werden kann, immer den Vorzug.

Citronensäure. Metamorphosen derselben durch Salzbilder.

Plantamour 1) hat die Verwandlungen der Citronensäure durch Chlor studirt. Wird Chlorgas in eine starke Lösung von Citronensäure geleitet, so wird das Gas sehr schwierig absorbirt, was aber beschleunigt wird, wenn man die Operation im Sonnenlichte vornimmt. Dabei entwickelt sich kein Kohlensäuregas. Allmälig fängt ein ölartiger Körper an sich abzuscheiden. Aber dies geschieht sehr langsam und erfordert, dass man die Flüssigkeit in einer flachen Schicht auf dem Boden einer weiten und grossen Flasche anwendet, in welcher das Chlorgas zurückgehalten wird und auf eine weite Fläche von der Flüssigkeit wirken kann.

Das gebildete Oel ist nach dem Sammeln und Destilliren für sich farblos, schmeckt süsslich und brennend, riecht eigenthümlich und sehr reizend, greift aber nicht die Augen an. Dieses Oel hat bei + 10° ein specif. Gewicht = 1,75 und erstarrt nicht bei 0°. Sein Siedepunkt liegt zwischen + 200° und + 201°. Feuchtes Lackmuspapier wird davon erst nach einer Weile geröthet, und auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck. Seine empirische Zusammensetzung

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 64.

stimmt gut mit der Formel $C^8Cl^{16}O^3$. Seine rationelle Zusammensetzung dürfte mit einiger Wahrscheinlichkeit aus seiner Verwandlung durch kaustisches Alkali zu ($\mathrm{C}\mathrm{Cl}^2 + \ddot{\mathrm{C}}$) + $2\mathrm{C}\mathrm{Cl}^3$ abgeleitet werden können, d. h. zu 1 At. von einer wasserfreien gepaarten Chloroxalsäure (welche wir weiter unten kennen lernen werden) mit 2 Atomen Oxalchlorid. Schüttelt man es mit Wasser und setzt es dann einer Temperatur unter + 6° aus, so schiesst es in klaren blättrigen Krystallen an, welche aus $3\dot{H} + C^8Cl^{16}O^2$ bestehen und bei + 15° schmelzen, worauf das Wasser rascher davon wegdunstet als das Oel, welches dann wasserfrei zurückbleibt.

Leitet man dagegen das Chlorgas in eine starke Auflösung von citronensaurem Natron, so entsteht eine andere Verwandlung, bedingt durch die gleichzeitige Einwirkung vom Chlor und dem durch das Chlor bei der Bildung von Chlornatrium aus dem Natron freigemachten Sauerstoff. Auch hier findet die Einwirkung ziemlich schwierig statt, selbst im unmittelbaren Sonnenlichte; aber hier wird Kohlensäuregas entwickelt. Die Flüssigkeit wird allmälig milchig in Folge der Bildung eines ölähnlichen Körpers, welcher, wenn sich seine Menge vermehrt, in Tropfen zu Boden sinkt. Aus der Flüssigkeit fängt ein Salz an, in sternförmig zusammengewachsenen Strahlen anzuschiessen, welches zweifach-citronensaures Natron ist.

Der ölähnliche Körper hat im Anfange einen süsslichen, ätherartigen Geruch, welcher an Formylsuperchlorid erinnert, aber dieser Geruch wird in dem Maasse, wie die Operation fortschreitet,

immer schärfer und zuletzt unerträglich; aber in demselben Verhältniss geschieht auch die Einwirkung des Chlors immer schwieriger.

Der ölähnliche Körper ist ein Gemenge von mehreren; wird er nach dem Abwaschen mit Wasser der Destillation unterworfen, so destillirt zwischen + 60° und + 61°, in welcher Temperatur er ins Sieden kommt, Formylsuperchlorid über und, nachdem dessen Uebergehen beendigt ist, erhöht sich die Temperatur auf + 188° oder + 190°, wobei der Rückstand wieder ins Sieden kommt, und ein anderer Körper übergeht, dessen Abdestillirung fortschreitet, bis sich der Siedepunkt von Neuem zu erhöhen beginnt. Bei + 200° geht zuletzt der dritte ölähnliche Körper über, wobei nur ein unbedeutender brauner Rückstand bleibt.

Das mittlere von diesen Producten hat nach dem Destilliren für sich folgende Eigenschaften: Es gleicht einem farblosen, dünnflüssigen, flüchtigen Oel. Sein Geruch ist im hohen Grade reizend, stechend und die Augen, wie Senföl, zu Thränen reizend. Sein Geschmack ist brennend. Bei + 15° ist sein specifisch Gewicht = 1,66. Sein Siedepunkt ist unveränderlich + 190°. Frisch destillirt raucht es in der Luft von ein wenig freier Salzsäure, welche im luftleeren Raume leicht daraus entfernt wird, wenn man ein Gefäss daneben stellt, welches kaustischen Kalk enthält. Seine empirische Zusammensetzung ist = $C^5 Cl^8 O^2$. Eine bestimmte Anleitung zur Beurtheilung seiner rationellen Zusammensetzung ist nicht vorhanden, weil noch nicht alle Producte seiner Verwandlung mit Alkali bestimmt worden

sind und sie allein nur das Urtheil darin begründen können.

Es lässt sich nicht mit Wasser vereinigen.

Sowohl dieses als auch das vorhergehende Product wird in Alkohol durch Kali zersetzt, indem sich eine neue Säure von einer eigenthümlichen Zusammensetzung bildet. Wird das Kali zuerst in einer mässigen Quantität Alkohol aufgelöst und der ölartige Körper dann hinzugesetzt, so löst sich dieser mit Entwickelung von Wärme auf, wobei sich Chlorkalium abscheidet, und beim Erkalten der klaren Lösung schiesst das neue Salz in glänzenden Schuppen an. War die Quantität des Alkohols zu gering, so erstarrt das Gemisch ähnlich einer Seife. Wird die Salzmasse dann eingetrocknet und mit sehr starkem Alkohol gekocht, so schiesst das Salz aus diesem beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen an, welche durch einige Umkrystallisirungen frei von Chlorkalium erhalten werden. Bichloroxalsäure.

Dieses Kalisalz besteht aus $\dot{K} + C^4Cl^4O^3$; es ist also so zusammengesetzt, als wäre im bernsteinsauren Kali der Wasserstoff gegen eine gleiche Anzahl von Chlor-Aequivalenten ausgewechselt worden. Die rationelle Zusammensetzung der Säure darin ist deutlich $= \text{€}Cl^2 + \ddot{\text{€}}$, d. h. 1 At. Oxalsäure, gepaart mit 1 At. Oxalchlorür. Zufolge der, S. 152 angeführten Gründe bekommt diese Säure den Namen *Bichloroxalsäure*. Sie entsteht nach Plantamour's Versuchen auf die Weise, dass sich aus 1 At. $C^8Cl^{16}O^3$ und 9 At. Kali 1 At. $\dot{K}\ddot{\text{€}} + \text{€}Cl^2$, $2\dot{K}\ddot{\text{€}}$ und $6K\text{€}l$ bilden.

Sie ist noch nicht im isolirten Zustande stu-

dirt worden. Das Kalisalz ist sehr leicht löslich in Wasser und gerade deswegen so schwierig daraus krystallisirt zu bekommen, besonders da es gleichzeitig an den Rändern der Flüssigkeit auswächst. Das Silbersalz, welches durch doppelte Zersetzung erhalten wird, hat wenig Bestand, und das Gefäss fängt bald an, sich mit einer spiegelnden Metallhaut zu belegen.

Der dritte ölähnliche Körper, welcher zuletzt bei + 200° übergeht, ist von Plantamour noch nicht besonders untersucht worden. Aber er hält es für wahrscheinlich, dass er ein Gemenge von dem eben angeführten und dem ist, welcher durch Einwirkung des Chlors auf freie Citronensäure erhalten wird.

Elayloxalsäure. Die Flüssigkeit, aus welcher sich nach der Behandlung des citronensauren Natrons mit Chlor das Oel abgesetzt hat, enthält noch andere merkwürdige Zersetzungsproducte der Citronensäure. Wird sie durch Destillation concentrirt, so ist das Uebergehende sauer und mit ein wenig von dem Oel gemengt. Man beendigt die Destillation, wenn das Uebergehende nicht mehr sauer ist. Die klare Flüssigkeit ist farblos, aber wird sie genau mit kohlensaurem Natron gesättigt, so scheidet sich ein wenig mehr von dem Oel ab, und die Flüssigkeit bekommt einen Stich ins Braune. Wird sie dann verdunstet, so erhält man zuerst Krystalle von Kochsalz, herrührend von der freien Salzsäure des Destillats, und darauf setzt sich ein anderes Salz daraus ab, dessen Säure brennbar ist, aber welches durch Krystallisation schwierig von dem letzten Reste von Kochsalz zu befreien ist. Um einen Begriff von der Zusammen-

setzung der darin enthaltenen Säure zu bekommen, wählte Plantamour den Ausweg, dass er das Salz auflöste und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd in kleinen Portionen nach einander vermischte, wodurch zuerst Chlorsilber abgeschieden wurde und nachher auch eine geringe Menge von dem Silbersalze der neuen Säure, welche abfiltrirt wurden. Darauf fällte er die Flüssigkeit mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd aus.

Das neue Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, welcher gegen Wärme und Licht empfindlich ist, so dass er im Dunklen gewaschen, ausgepresst und zuletzt im Dunklen über Schwefelsäure im luftleeren Raume völlig ausgetrocknet werden muss. Dieses Salz wurde nach der Formel $\dot{A}g + C^4H^4O^3$ zusammengesetzt gefunden, was die Formel für das bernsteinsaure Silberoxyd ist, mit dem das Salz also isomerisch ist. Aber die Eigenschaften sind davon sehr verschieden. Diese Säure kann also als Bichloroxalsäure angesehen werden, worin der Chlorgehalt gegen eine gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen ausgewechselt ist, und sie kann Elayloxalsäure genannt werden, weil sie aus 1 At. Oxalsäure besteht, gepaart mit 1 At. Elayl $= CH^2 + \ddot{C}$.

Diese Säure ist jedoch nicht die einzige, welche in der Flüssigkeit enthalten ist, woraus das Natronsalz angeschossen war. Beim fortgesetzten Verdunsten setzt sich daraus ein anderes Natronsalz in Gestalt eines perlmutterglänzenden Pulvers ab, aber dieses ist noch nicht untersucht worden.

In dem braunen Rückstande in der Retorte sind, ausser Kochsalz und saurem citronensauren

Natron, ein oder mehrere von den braunen sauren Körpern enthalten, welche bei der Zerstörung eines grossen Theils von Pflanzenstoffen gebildet werden, und welche theils von der Flüssigkeit aufgelöst zurückgehalten und theils pulverförmig abgeschieden werden. Auch diese sind noch nicht untersucht worden.

Verwandlung der Citronensäure durch Brom.

Cahours[1]) hat die Verwandlung untersucht, welche die Citronensäure erleidet, wenn man ihre Verbindung mit Natron in Auflösung mit einer geringeren Quantität Brom behandelt. Dabei entwickelt sich Kohlensäuregas, indem eine Bromverbindung in schönen prismatischen Krystallen abgeschieden wird, welche bei + 75° schmelzen und bei der Destillation einem Theil nach zersetzt werden. Die empirische Zusammensetzung dieses Körpers, reducirt zu der niedrigsten Anzahl von Aequivalenten, welche die Grundstoffe gestatten, hat Cahours = $C^6H^2Br^{10}O^4$ gefunden. Mit 4 Atomen Kali verwandelt er sich gerade auf in 2 Atome oxalsaures Kali, 2 Atome Bromkalium und 1 At. Formylsuperbromid $= 2K\bar{C} + 2KBr + C^2H^2Br^3$.

Wird diese Beobachtung bei Aufsuchung der rationellen Zusammensetzung des bromhaltigen Körpers zu Grunde gelegt, so zeigt er sich sogleich ungezwungen zusammengesetzt aus $2(\bar{C}Br^3 + 2\bar{C}) + 3CHBr^3$, d. h. aus 2 At. Oxalbiacibromid und 3 At. Formylsuperbromid, und aus 1 At. davon entstehen mit 12 At. Kali 6 At. oxalsaures Kali, 6 At. Bromkalium, und 3 At. Formylsuperbromid werden in Freiheit gesetzt.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 420.

Diese Versuche, so wie auch verschiedene andere über das Verhalten des Broms zu Natronsalzen von der Itaconsäure und der Citraconsäure, welche sehr interessante Resultate gegeben zu haben scheinen, sind nur in einer so kurzen Notiz mitgetheilt worden, dass ich es vorziehe, ihre Ausführung zu verschieben, bis ich einmal aus der zu hoffenden ausführlichen Abhandlung eine vollständigere Uebersicht davon mittheilen kann.

Fresenius [1]) hat die Doppelsalze der Weinsäure und Traubensäure mit Kali und Natron einer neuen Untersuchung unterworfen. Schon Mitscherlich hat gezeigt, dass beide Säuren krystallisirende Doppelsalze bilden, und dass diese von beiden 8 At. Wasser enthalten, aber doch nicht isomorph sind. Fresenius fand, gleichwie vor ihm Mitscherlich und Schaffgotsch, 8 At. Wasser in dem krystallisirten weinsauren Doppelsalze, und dass es das letzte Atom davon mit einer weit grösseren Kraft zurückhält, als die übrigen, so dass, wenn das Salz nicht über + 180° erhitzt wird, dieses Atom Wasser zurückbleibt, welches erst bei + 200° daraus weggeht. Davon rührte Dumas' und Piria's Irrthum her, als diese darzulegen suchten, dass dieses Salz nicht mehr als 7 At. Krystallwasser enthalte. Weinsäure und Traubensäure.

Das weniger bekannte Doppelsalz von der Traubensäure schiesst in grossen, harten, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln oder Prismen an, welche dem 1 und 1 gliedrigen System angehören, während dagegen die Krystalle des weinsauren Doppelsalzes in das 1 und 1 achsige Sy-

1) Ann. der Ch. und Pharm. LIII, 229.

stem gehören. Es enthält dieselbe Quantität Wasser wie das vorhergehende Salz, oder 8 Atome = 25,49 Proc. Die Krystalle beschlagen an der Oberfläche in warmer Luft, sonst nicht. 1 Th. wasserfreies Salz löst sich bei + 6° in 2,11 Th. Wasser, und das krystallisirte bedarf nur 1,32 Th. In heissem Wasser löst es sich nach allen Verhältnissen auf. Durch Umkrystallisirungen verändert es sich nicht. Zwischen + 90° und + 100° schmilzt es zu einem zähen Liquidum, welches zwischen + 120° und + 150° ins Sieden kommt und zuletzt eine feste Masse zurücklässt, die erst über + 200° anfängt braun zu werden.

Lässt man eine gesättigte Lösung von diesem Salze in einer Temperatur unter + 8° anschiessen, so erhält man zuweilen Krystalle, welche demselben Krystallsystem angehören und den vorhergehenden vollkommen ähnlich sind, welche aber nur 6 Atome oder 20,41 Proc. Wasser enthalten.

Weinsaures Eisenoxyd. Wittstein 1) hat ausführliche Versuche über das Verhalten der Weinsäure zu Eisenoxyd angestellt, wobei er gefunden hat, dass wenn man 1 Atomgewicht frisch ausgewaschenes Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von 3 Atomgewichten Weinsäure in Wasser übergiesst, und diese Lösung damit digerirt oder kocht, ein bestimmter Theil von dem Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird. Aber bei allen den Versuchen, welche er anstellte, um zu entdecken, ob diese Reduction Kohlensäure hervorbringe, wurde das Resultat verneinend, woraus er vermuthet, dass Sauerstoffgas weggehe, was er jedoch nicht durch Versuche bewiesen hat.

1) Buchn. Repert. Z. R. XXXVI, 362. XXXVII, 145.

Die Weinsäure kann nämlich durch Sauerstoff auf mannichfache andere Weise verwandelt werden, als gerade in Kohlensäure und Wasser, und das Product kann in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben.

Wenn die Weinsäure hinreicht, so erhält man auf diese Weise ein neutrales Doppelsalz von beiden Oxyden, welches aus $\dot{Fe}\bar{Tr} + 3\ddot{Fe}\bar{Tr}^3$ besteht. Dasselbe bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, die Lösung hat eine braungelbe Farbe, und beim Verdunsten scheidet es sich in Gestalt eines gelben Pulvers daraus ab, welches ausgewaschen werden kann, und welches nach dem Trocknen 12 Atome oder 10,39 Proc. chemisch gebundenes Wasser enthält.

Wird dieses Salz ½ Stunde lang mit reinem Wasser gekocht, so wird es citronengelb, indem es sich in ein basisches Salz verwandelt. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man das neutrale noch aufgelöste Salz mit vielem Wasser verdünnt, und kocht. Es besteht aus $\dot{Fe}\bar{Tr} + 3\ddot{Fe}\bar{Tr}^2$, und ist wasserfrei.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali

Kocht man eine Lösung von zweifach-weinsaurem Kali mit Eisenoxydhydrat im Ueberschuss, so löst sich dieses bis zur Sättigung darin auf, aber mit Hervorbringung von Oxydul in demselben Verhältniss zum Oxyd.

Die neue Verbindung ist löslich in Wasser und fällt nicht beim Verdunsten nieder, aber sie krystallisirt auch nicht, sondern sie lässt einen in der Luft unveränderlichen, grüngelben Rückstand, welcher aus $4\dot{K}\bar{Tr} + \dot{Fe}\bar{Tr} + 3\ddot{Fe}\bar{Tr}$ be-

steht, und welcher sich wieder völlig in Wasser auflöst.

Weinsaures Eisenoxydul.

Wird ein Gemenge von zweifach-weinsaurem Kali, Eisenspänen und Wasser gekocht, so entwickelt sich Wasserstoffgas, indem weinsaures Eisenoxydul gebildet wird, welches in Gestalt eines weissen lockeren Pulvers niederfällt, während neutrales weinsaures Kali in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Das weinsaure Eisenoxydul oxydirt sich allmälig in der Luft und lässt $Fe\bar{T}$ zurück, und Wittstein glaubt, dass die Weinsäure, welche dabei aus der Verbindung austritt, auf Kosten der Luft in flüchtigere Producte: Ameisensäure, Kohlensäure verwandelt worden sei; aber er hat keine Beweise dafür angeführt. Geschieht diese Oxydation in der Flüssigkeit, so entsteht eine schwarze unlösliche Verbindung, worin auf 2 Atome Kali und 2 Atome Eisen 3 Atome Weinsäure enthalten sind. Das Eisen findet sich darin sowohl als Oxyd als auch als Oxydul, aber deren relative Verhältnisse sind nicht bestimmt worden.

Aber bei dieser Gelegenheit bildet sich auch eine lösliche Verbindung, welche die Flüssigkeit dunkel bis grünlich-schwarz färbt. Dieses lösliche Salz setzt beim Verdunsten ein unlösliches schwarzes Salz ab, aber es enthält doppelt so viel Eisen gegen die Weinsäure und das Kali, wie das erstere. Das, was in der Auflösung zurückbleibt, enthält dagegen weniger Eisen als dieses. Wird diese Lösung, nachdem alles Unlösliche daraus abgeschieden worden ist, verdunstet, so bleibt eine schwarze Masse zurück, deren Pulver graubraun, ins Olivengrüne übergehend ist, und

welche aus $8\dot{K}\,\bar{T}r + \dot{F}e\,\bar{T}r + 3\ddot{F}e\,\bar{T}r$ zusammengesetzt ist. Diese Verbindung ist es, welche den löslichen Theil der Globuli martiales ausmacht.

Ueberlässt man sich eine hinreichende Quantität Eisenspäne mit Wasser und zweifach weinsaurem Kali, so erhält man eine lösliche Verbindung, die viel mehr weinsaures Kali enthält, als die jetzt angeführte, und welche nach dem Eintrocknen sehr hygroscopisch ist.

Milchsäure.

Wackenroder [1]) hat folgende specielle Vorschrift zur Bereitung der Milchsäure angegeben: 1000 Theile abgerahmter Milch, 250 Th. Milchzucker, 200 Th. geschlämmter Kreide und 2000 Th. Wasser wurden vermischt und in einer Sommertemperatur von $+24^{0}$ bei Seite gestellt, welche auch ohne Nachtheil abwechseln kann, wie dies mit der Lufttemperatur gewöhnlich stattfindet, wiewohl die Operation ein wenig rascher geschieht, wenn sie sich einigermaassen gleich bleibt. Nach 44 Tagen ist die kohlensaure Kalkerde in der Kreide aufgelöst und die Flüssigkeit darüber sauer. Wird sie dann mit noch mehr Kreide gesättigt, so erhält man allerdings mehr milchsaure Kalkerde, aber diese ist dann nicht so leicht und völlig zu reinigen. Ein Theil von dem Salze hat sich auskrystallisirt, so dass es erforderlich ist, die Flüssigkeit bis zur Auflösung desselben zu erhitzen. Aber das von anderen vorgeschriebene Kochen dient zu nichts. Dann wird die Flüssigkeit von dem Käse abfiltrirt und dieser ausgepresst. Sie ist nun nicht klar, sondern man lässt sie absetzen, worauf sie nach einigen Stunden [illegible]

1) Archiv d. Pharm. XLIV, 257.

durch graues Löschpapier abfiltrirt werden kann. Die Opalisirung, welche sie dann noch besitzt, wird am besten, wiewohl nicht vollkommen durch Klären mit Eiweiss weggenommen. Die Lösung wird darauf zur Krystallisation des Kalksalzes verdunstet, welches dann eine unregelmässige körnige Masse bildet, von der man die Mutterlauge abtropfen lässt, welche durch weitere Verdunstung bis zu Ende neue Krystallisationen gibt. Das Kalksalz wird aufgelöst, die Lösung filtrirt und krystallisirt, was noch einige Male zu wiederholen ist, wenn man es völlig rein haben will. Es enthält nämlich eine Portion von gleichzeitig gebildetem buttersauren Kalk, welcher auf diese Weise dadurch abgeschieden wird, indem er in der Mutterlauge zurückbleibt.

Milchsaure Salze.

Aus der milchsauren Kalkerde wird dann die Säure nach bekannten Vorschriften bereitet. Das Kalksalz ist ferner auch ein Mittel, um andere milchsaure Salze daraus darzustellen. Die mit Alkalien durch Vermischen mit kohlensaurem Alkali, das Zinksalz durch Zersetzung des Kalksalzes mit Chlorzink, das Eisenoxydulsalz durch Vermischen mit Eisenchlorür. Für das letztere gibt Wackenroder eine specielle Vorschrift: Man nimmt eine Portion Salzsäure, legt ein gewogenes Stück Eisen hinein, welches grösser ist als von der Säure aufgelöst werden kann, und lässt sich die Säure damit sättigen, anfangs kalt und zuletzt warm. Der Verlust des Eisens weist aus, wie viel Eisenchlorür in der Auflösung enthalten ist. 34 Th. aufgelösten Eisens entsprechen 194 Th. trockner krystallisirter milchsaurer Kalkerde; löst man diese daher in Wasser auf

nd setzt man die Lösung zu der des Eisenchlo-
irs in einer Flasche, welche damit fast ganz an-
füllt und verschlossen wird, so hat sich daraus
ch einiger Zeit das milchsaure Eisenoxydul
skrystallisirt. Aus der Mutterlauge kann man
rch einen Zusatz von luftfreiem Alkohol noch
was mehr davon erhalten.

Das milchsaure Eisenoxydul wird gewöhnlich
r Anwendung als Heilmittel in etwas grösserer
enge bereitet, aber das aus dem Handel bezo-
ne kann mit unzerstörtem Milchzucker verun-
inigt sein. Dies kann nach Frederking[1])
tdeckt werden, wenn man 20 Gran von dem
lze mit ein Gemenge von 7 Tropfen concentrir-
r Schwefelsäure und 2 Drachmen Alkohol über-
esst. Dadurch bildet sich schwefelsaures Ei-
noxydul, welches von dem Alkohol nicht auf-
löst wird, sondern ungelöst mit dem Milch-
cker zurückbleibt. Dieser Rückstand wird mit
kohol ausgewaschen, so lange dieser davon noch
ner wird, getrocknet und in einer an einem
de zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Ohne
ilchzucker gibt er die gewöhnlichen Producte
s Eisenvitriols: schweflige Säure und Wasser.
ar Milchzucker eingemengt, so bilden sich brenz-
he Producte und zuweilen wird der Rückstand
hwarz, anstatt roth. Cassebaum[2]) gibt eine
nfachere Probe dafür an, nämlich durch Ver-
ennen einer gewogenen kleinen Portion von
m Praeparate, bis nur noch Eisenoxyd übrig
ist, dessen Gewicht dann ausweist, ob ein frem-

1) Archiv d. Pharm. XLIV, 262.
2) Das. 263.

der zerstörbarer Körper darin zugleich enthalten ist.

Milchsaures Kupferoxyd. Eine Eigenschaft desselben.

Pelouze[1]) hat auf ein Verhalten des milchsauren Kupferoxyds aufmerksam gemacht, welches sich zur Erkennung dieser Säure bei Untersuchungen organischer Körper, worin sie enthalten ist, sehr wohl eignet. Setzt man zu einer Auflösung von milchsaurem Kupferoxyd kaustisches Kali im Ueberschuss, so erhält man eine tief blaue Flüssigkeit. Kalkhydrat schlägt aus Cu L̄ einen Theil von dem Kupferoxyd nieder, aber ein Theil davon bleibt aufgelöst, wie viel Kalk man auch zusetzt. Essigsaures Kupferoxyd wird durch kaustisches Kali farblos. Weinsaures, traubensaures und citronensaures Kupferoxyd werden alle durch hinzugesetztes Kalkhydrat farblos. Es sind nur Milchsäure und Zucker, aus dem diese Säure entspringt, welche die Eigenschaft besitzen, nach dem Vermischen mit Kalkhydrat das Kupferoxyd aufgelöst zu erhalten, und es ist nicht schwierig, die Säure durch Alkohol von Zucker zu befreien, um nicht durch diese Reaction irre geführt zu werden.

Buttersäure.

Redtenbacher[2]) hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass das Johannisbrod (Siliqua dulcis) freie Buttersäure enthält, welche daraus nach dem Zerschneiden mit Wasser abdestillirt werden kann. 5 Pfund gaben ihm 1 Loth Buttersäure. Die Säure wurde sowohl in Betreff ihrer Zusammensetzung und Sättigungscapacität, als auch ihrer übrigen Eigenschaften nach untersucht.

---

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LIII, 124.

2) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 9.

Chautard[1]) hat gefunden, dass die Flüssigkeit, welche beim Gerben von den Häuten abgelassen wird, bei der Destillation ein schwach saures Wasser gibt, woraus durch Sättigen, Abdünsten und dann mit Hülfe von Schwefelsäure concentrirte Buttersäure abdestillirt werden kann.

Cahours[2]) hat gefunden, dass das specif. Gewicht der wasserhaltigen Buttersäure in Gasform bei + 177° = 3,68 ist, aber dass es, gleichwie das der Essigsäure (Jahresb. 1846, S. 423) mit der Temperatur abnimmt, bis zu + 261°, wo es = 3,07 ist, worüber hinaus es dann unverändert bleibt, bis zu + 330°, worüber die Versuche nicht gingen. Das erste specif. Gewicht entspricht einer Condensation aller der einfachen Volumina zu $3\frac{1}{8}$ Vol., das letztere dagegen zu 4 Vol. Dies lässt vermuthen, dass unter + 177° ein specif. Gewicht des Gases existirt, welches einer Condensation zu genau 3 Vol. entspricht, gleichwie wir dies von der Essigsäure wissen, aber hierauf hat Cahours bei diesen Versuchen seine Aufmerksamkeit nicht gerichtet.

Schubert[3]) gibt an, dass wenn man Stärkekleister mit Wasser und Fleisch, anstatt mit Käse vermischt, nach 5 bis 6 Tagen, wenn im Uebrigen Kreide zugesetzt worden war und die Temperatur für die Buttersäure-Gährung beobachtet wurde, die ganze Buttersäurebildung und die Gasentwickelung beendigt ist, wozu man dadurch

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 454.
2) Poggend. Ann. LXV, 422.
3) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 47.

also nur so viele Tage nöthig hat, als sonst Wochen erforderlich sind.

Benzoësäure. Bley und Diesel [1]) haben die meisten vorgeschlagenen Bereitungsmethoden der Benzoësäure durchgegangen, und haben ausserdem die verschiedenen Arten von Benzoë auf ihren Gehalt an dieser Säure geprüft. Zum Ausziehen der Säure fanden sie Kalkhydrat am besten geeignet. Sie vermischen 8 Theile grobes Pulver von der Benzoë mit 3 bis 4 Th. Kalkhydrat, reiben sie zuerst mit ein wenig Wasser gut zusammen, setzen dann 80 Th. Wasser hinzu und kochen das Gemische. Der Kalk gibt mit dem Harz eine Verbindung, die nicht schmilzt und von der sich wenig in der Flüssigkeit auflöst, während dagegen bei der Anwendung von kohlensaurem Natron eine leicht schmelzbare Harzverbindung entsteht, welche sich einem guten Theil nach in der Flüssigkeit auflöst. Das Ungelöste wird ein Paar Mal mit kleineren Quantitäten Wassers ausgekocht, die Flüssigkeiten filtrirt und verdunstet, bis nur noch 16 Th. davon übrig sind. Die siedend heisse Lösung wird dann mit Salzsäure im geringen Ueberschuss vermischt, worauf die Benzoësäure beim Erkalten daraus anschiesst, die man dann durch Umkrystallisirung aus siedendem Wasser vollständig reinigt. Aus der mit Salzsäure vermischten Mutterlauge bekommt man noch ein wenig mehr Säure, welche aber schwierig rein erhalten wird. Von der Benzoë amygdaloides wurden 15, von der B. siamensis 8,5 und von der B. in Sortis nur 9 Procent Benzoësäure erhalten.

1) Archiv d. Pharm. XLIII, 12.

Verwandlung der Benzoësäure durch Salzbilder.

Stenhouse [1]) hat die Verwandlung der Benzoësäure durch Chlorgas untersucht. Herzog hatte schon vor ihm eine ähnliche Untersuchung vorgenommen und dabei eine Chlorbenzoësäure ntdeckt (Jahresb. 1842, S. 258), dieselbe aber icht analysirt.

Stenhouse brachte die Verbindung theils irect aus Benzoësäure mit Chlorgas hervor, theils uch durch Behandlung der Benzoësäure mit unterchlorigsaurer Kalkerde und Salzsäure. Die so eränderte Säure hat im Ansehen und in ihrem erhalten die grösste Aehnlichkeit mit Benzoësäure und wird auch auf ganz ähnliche Weise im reinigten Zustande erhalten. Sie lässt sich zu rystallen sublimiren. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird nicht durch die freie äure gefällt, aber wohl die neutralen Salze derlben. Das Silbersalz ist jedoch bis zu einem ewissen Grade in siedendem Wasser löslich, wieohl weniger als benzoësaures Silberoxyd.

Versucht man die Verwandlung der Benzoëure durch Chlorgas unmittelbar, so geschieht e sehr schwierig. Es sieht aus, als würde auf n ganzen Gehalt der Säure 1 Aequivalent Wasrstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt, e das zweite Aequivalent in einem Theil dan ausgewechselt zu werden beginnt. Die Auschselung ist völlig beendigt, wenn in der gann Säure 3 Aequivalente Wasserstoff gegen Chlor sgewechselt worden sind.

Auf diese Weise hat Stenhouse drei verschiedene Säuren hervorgebracht und er hat diese

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 1.

analysirt mit Resultaten, welche nahe mit den folgenden Formeln übereinstimmen:


$C^{14}H^{8}Cl^{2}O^{3}$


$C^{14}H^{6}Cl^{4}O^{3}$


$C^{14}H^{4}Cl^{6}O^{3}$

Diese drei Säuren können bis auf Weiteres Chlorbenzoësäure, Bichlorbenzoësäure und Trichlorbenzoësäure genannt werden.

Diese Versuche scheinen darzulegen, dass die Benzoësäure eine gepaarte Säure ist, worin der Paarling von einem Kohlenwasserstoff ausgemacht wird, der sich durch den Chloraustausch in das Chlorür von einem immer weniger wasserstoffhaltigen Radical verwandelt, aber ob dies mit einem Chlorkohlenstoff endigt, oder ob der Paarling noch ein wasserstoffhaltiges Radical hat, lässt sich nicht bestimmen, da gegenwärtig weder die Zusammensetzung der Säure noch des Paarlings erforscht werden kann.

Niedrigerer Oxydationsgrad der Benzoësäure.

Stenhouse[1]) hat einen niedrigeren Oxydationsgrad von der Benzoësäure dargestellt, welcher zuerst von Ettling bemerkt wurde, der ihn bei der Destillation von benzoësaurem Kupferoxyd erhielt, aber bei der Analyse kein befriedigendes Resultat bekam, weshalb er seine Erfahrung Stenhouse zur weiteren Entwickelung mittheilte.

Stenhouse unterwarf benzoësaures Kupferoxyd der trocknen Destillation in einer kupfernen Retorte, wobei eine dicke Masse überging, die in der Vorlage zu einem krystallinischen Mus erstarrte.

1) Journ. f. pract. Ch. XXXVI, 262.

Diese Masse ist ein Gemenge von Benzoësäure, enzoëoxyd und einem schweren Oel, welches im eruch und Ansehen dem Benzon ähnlich ist. Dies Oel kann einem grossen Theil nach von Löschpier eingesaugt und darin ausgepresst werden. s Zurückgebliebene wird dann mit einer sieden Lösung von kohlensaurem Natron im gron Ueberschuss geschüttelt, von der die Benzoëre aufgelöst wird, mit Zurücklassung des Oxyds, lches nicht die Hälfte von der krystallisirten se ausmacht. Das Oxyd wird darauf gut mit sser ausgewaschen, in Alkohol oder Aether gelöst und die Lösung durch freiwilliges Versten krystallisiren gelassen. Aus Aether schiesst m besten und regelmässigsten an. Es bildet grosse, geschobene, rhombische Prismen, hart und spröde sind und zwischen den Zähkairschen, wie Zucker. Es hat einen schwan Geraniumgeruch, der beim Erwärmen citroähnlich wird, aber keinen Geschmack. Es milzt bei + 70°, lässt sich sublimiren und n mit Wasserdämpfen unverändert überdestil- werden.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	79,62	14	80,031
Wasserstoff	5,09	10	4,749
Sauerstoff	15,29	2	15,220

$C^{14}H^{10}O^{2}$. Es enthält also 1 At. Sauerstoff iger als die Benzoësäure, und es ist derselbe rper, welcher im Benzamid mit Amid verbun- ist. Es hat dieselbe procentische Zusammenung wie das sogenannte Benzil, aber wahreinlich eine ganz verschiedene rationelle, weil

dieses letztere Schmelzen mit Kalihydrat benzilsaures Kali gibt, während dagegen das Benzoëoxyd unter Entwickelung von Wasserstoffgas benzoësaures Kali bildet.

Kocht man es mit starker Kalilauge, so entwickelt sich Wasserstoffgas, wobei es sich allmälig auflöst. Das Oxyd oxydirt sich auf Kosten des Wassers und bildet Benzoësäure, die sich mit dem Kali vereinigt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geschieht dies in wenig Minuten.

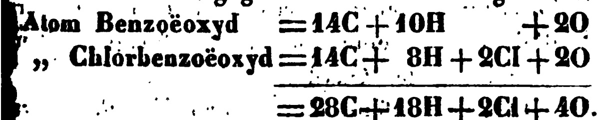
Das Benzoëoxyd erleidet durch Chlor eine ähnliche Verwandlung wie die Benzoësäure, aber äusserst schwierig. Man muss das Oxyd in einem Strom von Chlorgas schmelzen, wobei dann sehr langsam Salzsäuregas entwickelt wird. Nachdem Stenhouse die Operation 6 Tage lang fortgesetzt hatte, schien die Wirkung des Chlors aufgehört zu haben. Die Masse war halbflüssig aber sie erstarrte bei 0°. Sie besass einen scharfen, stechenden Geruch, etwas nach Chlor, was aber durch gelindes Erhitzen verschwand. Sie enthielt einen ölartigen Antheil, welcher daraus zwischen Löschpapier ausgedrückt wurde. Das Zurückgebliebene wurde dann in wasserfreiem Aether aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen, wobei es platte, glänzende Krystalle bildet, nicht unähnlich aussehend denen von Oxalchlorid, $\text{C}Cl^5$. Es schmilzt bei + 87° und liess sich darüber sublimiren in Gestalt von irisirenden, platten, vierseitigen Prismen."

Stenhouse stellte mit den Producten von 3 verschiedenen Bereitungen Analysen an, welche ziemlich übereinstimmende Resultate gaben, die aber mit keiner reimbaren Formel überein-

immten. Seine Analysen weichen jedoch nicht sehr von einer sehr wahrscheinlichen Zusammensetzungsart ab, als dass sie nicht nahe genug als stätigung derselben angesehen werden könnten.

	Gefunden			At.	Berechn.
Kohlenstoff	66,09	65,88	65,87	28	68,76
Wasserstoff	4,00	3,86	4,11	18	3,67
Chlor	16,20	16,20	16,20	2	14,49
Sauerstoff	13,71	14,06	13,82	4	13,08

Die Berechnung gründet sich auf Folgendes:



Atom Benzoëoxyd $= 14C + 10H + 2O$

„ Chlorbenzoëoxyd $= 14C + 8H + 2Cl + 2O$

$= 28C + 18H + 2Cl + 4O.$

Allerdings stimmen die gefundenen Bestandtheile nicht völlig mit der Formel des Salzes überein, indem die Analysen zu wenig Kohlenstoff und zu viel Chlor gegeben haben. Inzwischen können sich auch zwei Verbindungen von den beiden Oxyden zu vermischen angefangen haben.

Wird dieser Körper in heissem, mit kaustischem Kali versetzten Alkohol aufgelöst, so bekommt die Lösung eine pechschwarze Farbe. Sie enthält, ohne dass eine Entwickelung von Wasserstoffgas stattgefunden hat, benzoësaures Kali, Chlorkalium und ein wenig benzoësaures Aethyloxyd. Wird der Alkohol verdunstet und die Flüssigkeit mit Salzsäure vermischt, so schlägt sich Benzoësäure nieder, gemengt mit einem nach Kreosot riechenden, dunklen Harze. Man sieht also, dass das Product nicht völlig rein ist. Die Verbindung $C^{14}H^{14}O^{2} + C^{14}H^{8}Cl^{2}O^{2}$ ist sonst gerade so zusammengesetzt, dass mit 3 Atomen Kali 1 At. Chlorkalium und 2 At. benzoësaures

Kali gebildet werden müssten, ohne Entwickelung von Wasserstoffgas; denn 1 At. Kali bildet Chlorkalium und verliert dabei seinen Sauerstoff, der sich mit dem Oxyd vereinigt, während sich das $C^{14}H^8O^2$ durch den Eintritt der Bestandtheile von 1 At. Wasser in $C^{14}H^{10}O^3$ verwandelt.

Das von dem Papier eingesogene Oel ist die Ursache des Geruchs. Es kann mit Aether ausgezogen werden. Es ist chlorhaltig, verunreinigt mit dem vorhergehenden, und gibt mit Kali Chlorkalium, benzoësaures Kali und ein Harz. Vielleicht ist es eine noch weiter fortgeschrittene Verwandlung des Oxyds.

Ettling[1]) fand bei seinen Versuchen zur Bereitung des Benzoëoxyds, dass eine dunkelbraune Masse in der Retorte zurückblieb, welche, wenn sie nicht durch eine zu starke Hitze zerstört war, aus spirsaurem Kupferoxydul besteht. Die Bestandtheile der Benzoësäure sind also dabei nach Art der Spirsäure umgesetzt worden. Dasselbe Product wird auch durch Destillation des spirsauren Kupferoxyds erhalten, worauf wir an seinem Ort wieder zurückkommen.

Verwandlung der Benzoësalpetersäure mit Schwefelammonium.

Zinin[2]) hat angegeben, dass wenn man Benzoësalpetersäure in Alkohol auflöst, die Lösung zuerst mit Ammoniakgas und darauf mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann kocht, die Flüssigkeit zuerst dunkelgrün wird und darauf Schwefel abscheidet, wodurch sie klar und gelb wird. Das von dem Schwefel abfiltrirte Liquidum wird destillirt, wobei Alkohol und Schwefelammonium

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIII, 87.
2) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 103.

übergehen, welche man mehrere Male in die Retorte wieder zurückgiesst, mit Schwefelwasserstoff sättigt und von Neuem destillirt, um die Zersetzung der Benzoësalpetersäure zu vollenden. Dies hat stattgefunden, wenn sich bei der Destillation kein Schwefel mehr niederschlägt.

Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser vermischt und gekocht, bis der Alkohol und Schwefelwasserstoff ausgetrieben worden sind, worauf man sie in einer Schale bis zur Syrupdicke verdunstet und dann mit Essigsäure übersättigt, wodurch sie zu einem gelben Brei erstarrt, den man auspresst und dann in siedendem Wasser auflöst. Die Lösung wird bis zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt und siedend filtrirt, wo sich dann beim Erkalten kleine farblose, zu Warzen zusammengewachsene Nadeln daraus abscheiden. Diese sind eine neue Säure, welcher Zinin den sich schlecht passenden Namen *Benzaminsäure* gegeben hat.

Diese Säure schiesst in sehr kleinen Krystallen an, hat keinen Geruch, schmeckt süss und etwas säuerlich. Sie schmilzt beim Erhitzen zu einem klaren farblosen Liquidum, sublimirt sich in stärkerer Hitze einem Theil nach, während ein anderer Theil zerstört wird mit Zurücklassung von Kohle. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem, und noch besser in Alkohol und Aether. In allen diesen Lösungen nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf und geht dadurch in eine braune, harzähnliche Masse über. Sie ist eine ziemlich starke Säure, röthet Lackmus und treibt Kohlensäure aus. Besteht aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,02	14	61,24
Wasserstoff	5,12	14	5,10
Stickstoff	10,01	2	10,32
Sauerstoff	23,85	4	23,34

Die Analyse des Silbersalzes zeigte, dass sie $= \dot{H} + C^{14}H^{12}N^{2}O^{3}$ ist. Der Umstand, dass das Atom-Verhältniss der wasserhaltigen Säure so beschaffen ist, dass wenn man 1 At. Amid $= NH^{2}$ davon abzieht, 1 At. Benzoësäure übrig bleibt, veranlasste ihren Namen. Die Benzaminsäure dagegen besteht aus $\dot{H}C^{14}H^{10}O^{3} + NH^{2}C^{14}H^{10}O^{2}$.

Die Salze dieser Säure mit *Alkalien* und *Erden* sind leichtlöslich und werden nicht krystallisirt erhalten. Mit *Bleioxyd* vereinigt sie sich in 3 Verhältnissen; das eine davon ist pulverförmig und fast unlöslich, das zweite ist schwerlöslich und schiesst in glänzenden Krystallen an. Das *Kupfersalz* ist malachitgrün, unlöslich in Wasser und Alkohol. Das *Silberoxydsalz* schlägt sich käseähnlich nieder, aber es verwandelt sich bald in ein krystallinisches Pulver. Es wird beim Kochen braun, ohne aufgelöst zu werden. Es schmilzt beim Erhitzen, bläht sich auf, gibt einen reizenden Dampf, und lässt eine aufgeschwollene, kohlige Masse zurück, welche leicht verbrennt mit Zurücklassung von Silber.

Die Auflösungen dieser Säure werden durch Chlor verharzt. Das Harz ist dunkel violettroth und elektronegativ. Von Schwefelsäure wird es ohne Farbe aufgelöst und durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Verdünnte Salpetersäure verändert es wenig. Rauchende Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe auf, welche durch Kochen

in Gelb übergeht. Es wird dann nicht mehr durch Wasser oder Ammoniak gefällt, aber die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit gibt mit Bleisalzen einen ochergelben, mit Kupfersalzen einen grünen Niederschlag.

E. Kopp[1]) hat eine Bereitungsmethode der Zimmtsäure aus Perubalsam angegeben: der Balsam wird mit Kalkmilch gekocht, bis sich die Säure darin mit dem Kalk verbunden hat. Dabei bildet sich ein braungelbes Magma von einem ungelösten Harzkalk, der hartnäckig die übrigen Bestandtheile des Balsams zurückhält. Man kocht es 3 bis 4 Mal mit Wasser aus, bei dessen Erkalten die zimmtsaure Kalkerde fast farblos daraus anschiesst. Das Krystallisirte wird in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Salzsäure übersättigt, wo dann beim Erkalten die Zimmtsäure daraus anschiesst, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigt. Zimmtsäure.

Zimmtsaures Kupferoxyd gibt, wenn man es der trocknen Destillation unterwirft, zuerst Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas in dem Verhältnisse von 3:1. Darauf folgt nur Kohlensäuregas und zuletzt ist dieses mit Kohlenwasserstoff gemengt. In die Vorlage geht Zimmtsäure über, gemengt mit einem Oel, woraus die Säure mit kohlensaurem Alkali ausgezogen wird. Das über Chlorcalcium getrocknete und dann rectificirte Oel ist Cinnamin $= C^{16} H^{16}$. Das zimmtsaure Kupferoxyd weicht also in diesem Verhalten von dem benzoësaurem Kupferoxyd ab. Zimmtsaures Kupferoxyd.

1) Compt. rend. 1845. Dec.

Zimmtsäure mit Chlor.

Stenhouse[1]) hat die Verwandlung der Zimmtsäure durch Chlorgas und durch ein Gemische von Salzsäure und unterchlorigsaurer Kalkerde untersucht und gefunden, dass dadurch Chlorbenzoësäure, Bichlorbenzoësäure und ein eigenthümlicher ölartiger Körper gebildet werden.

Dieser ölartige Körper ist nachher Gegenstand einer neuen Untersuchung[2]) gewesen. Er ist farblos, schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich aromatisch, zwischen Bittermandelöl und Spiraeaöl. Es lässt sich schwierig entzünden und brennt dann mit leuchtender, an den Rändern grünen Flamme, und mit dem Geruch nach Salzsäure. Er lässt sich mit Wasser unverändert destilliren, aber für sich destillirt fängt er bald an nach entwickelter Salzsäure zu riechen und gelb zu werden. Durch Schwefelsäure verändert er sich in der Kälte nicht, aber in der Wärme löst er sich darin auf, wobei die Säure zuerst roth und dann schwarz wird. Von 3 verschiedenen Bereitungen erhalten gab er bei der Analyse:

Kohlenstoff	67,56	68,84	70,62
Wasserstoff	4,84	5,35	5,57
Chlor	24,62	24,17	18,36
Sauerstoff	2,98	1,64	5,45

Es ist also klar, dass er ein Gemenge von Verbindungen in ungleichen Verhältnissen ist. Stenhouse hält es für möglich, dass Bittermandelöl darin enthalten ist. Alkalien, mit Ausnahme von Ammoniak, welches nicht darauf wirkt, ziehen Chlor aus. Durch Salpetersäure wird er un-

1) Ann. der Ch. und Pharm. LV, 1.

2) Phil. Mag. XXVII, 366.

ter Entwickelung von Stickoxydgas in Benzoësalpetersäure verwandelt.

Cahours [1]) hat den Eigenschaften der Spirsäure [2]) $= C^{14}H^{10}O^5$ ein eignes Studium gewidmet. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber sehr leicht in siedendem, woraus sie beim Erkalten in langen feinen Nadeln, ganz ähnlich denen der Benzoësäure, wieder anschiesst. Spirsäure.

Noch besser löst sie sich in Wein- und Holzalkohol und sie schiesst daraus beim freiwilligen Verdunsten in geschobenen, vierseitigen Prismen an. Von Aether wird sie in noch grösserer Menge aufgelöst und sie schiesst daraus beim langsamen freiwilligen Verdunsten, z. B. in einem hohen mit Papier bedeckten Gefässe, in sehr grossen Krystallen an, welche 3 bis 4 Centimeter lang und 4 bis 6 Millimeter breit erhalten werden können. Terpenthinöl löst sie in der Kälte wenig, aber bei der Siedhitze des Oels löst es ein $\frac{1}{8}$ von seinem Gewicht auf, und die Lösung erstarrt beim Erkalten.

Die Spirsäure schmilzt bei $+ 158^0$ und sie kann darüber bei vorsichtig vermehrt unterhaltener Hitze sublimirt werden, ohne dass eine merkliche Zersetzung stattfindet, dünne und glänzende Nadeln bildend, besonders wenn die Säure rein ist. Aber wenn sie unrein und die Hitze

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 90.

2) Ich ziehe diesen Namen vor, für Spirylsäure, weil diese Säure wahrscheinlich, gleichwie die Mehrzahl der Pflanzensäuren, eine gepaarte Säure ist, und weil wir deshalb also keine Veranlassung haben, $C^{14}H^{10}$ als ein eignes Radical darin anzusehen, welches Spiryl genannt werden könnte.

zu hoch ist, so zersetzt sich viel davon, welches in Gestalt eines Oels übergeht, das Phenylsäure (Runge's Carbolsäure) ist. Diese wird stets sehr rein und oft krystallisirt hervorgebracht, wenn man spirsaure Salze der trocknen Destillation unterwirft.

Die Spirsäure condensirt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, indem sie damit eine gepaarte Schwefelsäure bildet, welche mit den meisten Basen leichtlösliche Salze gibt; aber weder diese Säure noch die Salze derselben sind genauer untersucht worden.

Durch rauchende Salpetersäure wird sie kalt in Anilsalpetersäure und nachher durch Kochen in Pikrinsalpetersäure verwandelt.

Ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Wasser verwandelt sie bei + 60° bis 70° in Chloranil.

Spirsaures Kali wird am besten erhalten, wenn man die Säure mit einer concentrirten Lauge von kohlensaurem Kali sättigt und dann zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse wird mit Alkohol gekocht, welcher kohlensaures Kali ungelöst zurücklässt und beim Erkalten einen Theil von dem Salze absetzt, und den Rest beim Verdunsten. Aus einer Lösung in Wasser schiesst das Salz, wenn man sie im luftleeren Raume verdunsten lässt, in farblosen, seideglänzenden Nadeln an. Trocken lässt es sich gut aufbewahren, aber im feuchten Zustande erleidet es, gleichwie der grössere Theil von den spirsauren Salzen, die bekannte Veränderung in ein huminsäureartiges Salz. Das Salz enthält 1 At. oder 4,87 Proc. Wasser.

Spirsaures Ammoniumoxyd schiesst aus einer

in der Wärme gesättigten Lösung in Schuppen und beim freiwilligen Verdunsten in seideglänzenden Nadeln an. Es enthält 1 At. Krystallwasser und ist sehr leicht löslich in Wasser. Bei der trocknen Destillation wird es in das bekannte Spiramid (Salicylamid) $= NH^2 + C^{14} H^{10} O^4$ verwandelt.

Spirsaure Baryterde wird erhalten, wenn man die Säure mit kohlensaurer Baryterde kocht. Beim Verdunsten im luftleeren Raume schiesst sie in kurzen seideglänzenden Nadeln an, welche 1 At. Krystallwasser enthalten, wovon die Hälfte bei $+ 150^0$ und die andere Hälfte erst bei $+ 213^0$ weggeht. Das Salz verträgt eine hohe Temperatur, ehe es zersetzt wird, und es gibt dann in der Vorlage krystallisirte Phenylsäure.

Spirsaure Kalkerde, auf dieselbe Weise bereitet, krystallisirt in schönen, zuweilen grossen Octaedern, welche 2 At. Krystallwasser enthalten, welche nicht bei $+ 130^0$ daraus weggehen. Das Salz ist viel leichter löslich als das Barytsalz.

Spirsaure Talkerde, ähnlich bereitet, ist noch leichter löslich und schiesst im luftleeren Raume in concentrischen Nadeln an, welche zuweilen zu einer harten Kruste zusammenwachsen.

Spirsaures Bleioxyd, eben so bereitet, krystallisirt beim Erkalten der siedend filtrirten Lösung in glänzenden Nadeln. Das Salz ist so wenig löslich in kaltem Wasser, dass es durch doppelte Zersetzung einen körnigen Niederschlag bildet. Wird es nach dem Waschen in warmem Wasser aufgelöst und die Lösung langsam erkalten gelassen, so kann man es in schönen, durchsichtigen Krystallen erhalten. Es enthält 1 At.

oder 3,61 Proc. Krystallwasser, welches erst über + 100° weggeht, indem das Salz matt wird.

Spirsaures Silberoxyd schlägt sich, gebildet durch doppelte Zersetzung, in Gestalt einer weissen Masse nieder, welche in geringer Menge von siedendem Wasser aufgelöst wird, und welche daraus in feinen, glänzenden, durchsichtigen, wasserfreien Nadeln anschiesst.

Bromspirsäure.

Von den Verwandlungen der Spirsäure durch Salzbilder hat Cahours insbesondere die durch Brom studirt. Er fand, dass Brom mit Leichtigkeit und mit Bestimmtheit 1 und 2 Aequivalente Wasserstoff darin auswechselt, aber mit vieler Schwierigkeit das dritte. Diese Säuren können Bromspirsäure, Bibromspirsäure und Tribromspirsäure genannt werden.

Vermischt man die Spirsäure mit Brom in kleinen Portionen nach einander, so erwärmt sie sich damit und entwickelt Bromwasserstoffsäure. Die Masse wird nach jedem Zusatz in einem Achatmörser gut gerieben, und man sucht die Operation so zu reguliren, dass stets unveränderte Spirsäure im Ueberschuss vorhanden bleibt, um die Bildung von Bibromspirsäure zu vermeiden. Der Rückstand wird mit kleinen Quantitäten kalten Alkohols gewaschen, welcher die unveränderte Säure auszieht. Darauf wird die Bromspirsäure in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei die Bromspirsäure in farblosen, glänzenden Prismen anschiesst, die denen der Spirsäure nicht unähnlich aussehen. Sie ist wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem, aber leichter löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt beim Erhitzen,

aber sie zersetzt sich, wenn man versucht sie zu sublimiren, indem unter den Producten Bromphenylsäure $= C^{12}H^{10}Br^{2}O^{2}$ erhalten wird.

Sie wurde aus $\dot{H} + C^{14}H^{8}Br^{2}O^{5}$ zusammengesetzt gefunden, aber die Resultate von mehreren Analysen, welche ich hier nicht anführe, weichen von der Formel so ab, dass die Differenzen wohl als Beobachtungsfehler angesehen werden können, hauptsächlich begründet in der Schwierigkeit, die Verbindung völlig rein zu erhalten.

Sie gibt mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd krystallisirende Salze, welche jedoch schwerer löslich in Wasser sind, als die spirsauren von denselben Basen.

Wird die Spirsäure mit Brom im Ueberschuss behandelt, bis alle Reaction beendigt ist, so werden 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Brom ausgewechselt. Aber um diese Auswechselung zu vollenden, ist es erforderlich, die Masse gut und anhaltend mit dem Brom-Ueberschuss zu reiben, welchen Ueberschuss man nachher davon abdunsten lässt. Durch Auflösen der Säure in Alkohol, durch Anschiessen daraus und durch Umkrystallisirungen wird sie nicht hinreichend rein erhalten. Besser ist es, dass man sie zu Pulver reibt, dieses mit vielem Wasser abwäscht, und in siedendem Ammoniak auflöst, worauf man das gebildete Salz beim Erkalten daraus anschiessen lässt, welches glänzende Nadeln bildet. Dieses Salz wird dann in siedendem Wasser aufgelöst, die Säure daraus durch Salzsäure abgeschieden und mit Alkohol durch freiwillige Verdunstung umkrystallisirt. Bibromspirsäure.

Die Bibromspirsäure schiesst in kurzen Prismen an, welche farblos sind oder einen Stich ins Rothgelbe haben. Die Säure schmilzt bei +150° und wird bei der trocknen Destillation, ähnlich der vorhergehenden, zerstört. Sie ist fast unlöslich in Wasser, löslicher in Alkohol und am meisten in Aether auflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in gelinder Wärme aufgelöst und durch Wasser daraus niedergeschlagen. Salpetersäure verwandelt sie unter Entwickelung von Brom in Pikrinsalpetersäure. Die Analysen dieser Säure stimmten ebenfalls nicht so völlig mit der theoretischen Zusammensetzung überein, als man hätte wünschen können, aber sie sind doch hinreichende Approximationen, um zu zeigen, dass die Säure aus $\dot{H} + C^{14} H^{6} Br^{4} O^{5}$ bestehen muss.

Sie gibt sehr schwer lösliche Salze, selbst mit den alkalischen Basen.

Das *Kalisalz* kann direct bereitet werden, wenn man Brom in kleinen Portionen nach einander in eine Lösung von spirsaurem Kali tropft und umschüttelt, so lange man sieht, dass die Farbe des Broms verschwindet. Die Flüssigkeit erwärmt sich und fängt dann bald an, zweifach-bibromspirsaures Kali abzusetzen. Es löst sich in Alkohol auf und kann daraus in farblosen Prismen krystallisirt erhalten werden. Mit Salzsäure kann man daraus die Bibromspirsäure abscheiden.

Tribromspirsäure. Cahours übergoss die Bibromspirsäure mit Brom in einer verschlossenen Flasche und liess diese 30 Tage lang von der Sonne bescheinen, so oft diese nicht von Wolken bedeckt war. Dann goss er das Brom davon ab, wusch die Säure

und löste sie in Alkohol, woraus er dann kleine, gelbliche, harte und sehr spröde Prismen erhielt, welche er für Tribromspirsäure = $\dot{H} + C^{14}H^{4}Br^{6}O^{5}$ ansieht. Aber die Analysen weichen bedeutend mehr von dem danach berechneten Resultate ab, als bei den vorhergehenden, was er der Schwierigkeit zuschreibt, die Säure rein zu bekommen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und leichtlöslich in Aether. Sie gab schwerlösliche, aber krystallisirende Salze mit den Alkalien, und die Auflösung dieser Salze fällte salpetersaures Bleioxyd mit gelber und salpetersaures Silberoxyd mit rother Farbe. Die Natur dieser Säure dürfte bis auf Weiteres als problematisch angesehen werden müssen.

Bei der Behandlung der Spirsäure mit Chlor ist es sehr schwierig zu verhindern, dass nicht ein guter Theil von der Säure sogleich in Bichlorspirsäure übergeht, weshalb eine genauere Untersuchung der ersteren bei Seite gesetzt werden musste. Die Bichlorspirsäure erhält man sogleich in Gestalt eines sauren Salzes in Verbindung mit Kali wenn man Chlorgas in eine Lösung von spirsaurem Kali einleitet. Das Salz schlägt sich grau und krystallinisch nieder, und die Bichlorspirsäure kann daraus mit Salzsäure abgeschieden werden. Sie ist der Bibromspirsäure ganz ähnlich. Clorspirsäuren.

Ettling[1]) hat gefunden, dass spirsaures Kupferoxyd, wenn man es der trocknen Destillation unterwirft, einen krystallisirten Körper gibt, welcher dieselbe Zusammensetzung hat wie spirige Säure, dem aber alle Merkmale von elektrone- Spirin.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIII, 7.

gativen Eigenschaften mangeln, und welcher also weder spirige Säure ist, noch in diese verwandelt werden kann. Ettling hat ihn provisorisch *Parasalicyl* genannt; aber da die Endigung *yl* bei Benennungen eines sauerstoffhaltigen Körpers stets unrichtig ist, so wollen wir ihn *Spirin* nennen.

Das spirigsaure Kupferoxyd wird während der trocknen Destillation bei + 180° dunkel schwarzgrün, darauf dunkelbraun, und bei + 220° dunkel hermesbraun. Sobald es einen Stich ins Braune zu bekommen anfängt, beginnt eine Entwickelung von Kohlensäuregas, gemengt mit ein wenig Kohlenoxydgas, welche dann während der ganzen Operation ungefähr gleichmässig fortfährt. Daneben destillirt eine grünlich gelbe, öläbnliche Flüssigkeit über, welche hauptsächlich aus spiriger Säure besteht, aber aus der sich, besonders am Ende, durchsichtige Krystalle absetzen. Diese sind das Spirin. Bei + 220° ist diese Verwandlung beendigt. In der Retorte bleibt spirsaures Kupferoxydul zurück, gemengt mit einem harzähnlichen Körper. Ueber + 220° werden diese zersetzt, indem sie brenzliche Producte hervorbringen.

Das Liquidum wird von den Spirinkrystallen abgegossen. Es enthält Spirin aufgelöst und wird daher mit schwacher Kalilauge geschüttelt, welche sich mit der spirigen Säure vereinigt und das Spirin in Gestalt von weissen Flocken ungelöst zurücklässt, die man dann in Alkohol auflöst und krystallisirt.

Das Spirin krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen mit schiefwinkliger Zuspitzung. Die schönsten und regelmässigsten Krystalle sind im-

mer diejenigen, welche bei der Bereitung aus der spirigen Säure anschiessen. Ihre Form gehört dem 1 und 1 gliedrigen System an. In der Luft werden sie an der Oberfläche matt. Das Spirin schmilzt bei + 127° zu einem schwach gelblichen Liquidum und erstarrt bei + 95° zu einer strahlig angeschossenen Masse. Bei + 180° sublimirt es sich unverändert in farblosen Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkohol wird durch Wasser milchig. Von Kalilauge wird es nicht aufgelöst. Löst man es in einer Lösung von Kali in Alkohol, und kocht man die Lösung damit, so wird es durch Wasser doch unverändert daraus wieder abgeschieden. Von schmelzendem Kalihydrat sublimirt es sich ab. Es besteht aus $C^{14}H^{10}O^{3}$. Es ist also isomerisch mit spiriger Säure und mit Benzoësäure.

Salzbilder wechseln darin Wasserstoff aus und veranlassen dadurch die Bildung von krystallisirenden Substitutionsproducten. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert aufgelöst, aber beim gelinden Erwärmen wird die Flüssigkeit gelbroth und durch eine stärkere Erhitzung schmutzig roth, indem sich schweflige Säure entwickelt. Wasser scheidet dann nichts daraus ab, und die Flüssigkeit enthält eine gepaarte Schwefelsäure, welche ein lösliches Barytsalz bildet. Durch Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt. Die Lösung ist gelb und enthält anfangs Anilsalpetersäure und nachher Pikrinsalpetersäure.

Dumas' ältere Angabe, dass die lange Zeit als Phocensäure angesehene flüchtige Säure aus Valeriansäure.

den Beeren von Viburnum Opulus Valeriansäure sei, ist durch wiederholte Versuche, namentlich durch die Analyse des Silbersalzes der Säure, von v. Moro [1]) bestätigt worden.

Krämer [2]) hat gefunden, dass diese Säure auch durch Destillation der Rinde von dem Strauche erhalten wird, und er hat deren völlige Uebereinstimmung mit der aus der Valerianwurzel dargelegt.

Wittstein [3]) hat über die beste Bereitungsart dieser Säure aus Valerianwurzel Versuche gemacht. Er destillirte 20 Pfund fein zerschnittene Wurzeln mit 100 Pfd. Wasser, bis 30 Pfd. übergegangen waren, worauf eben so viel Wasser in die Destillirblase gegossen und die Destillation wieder fortgesetzt wurde, bis wieder 30 Pfund überdestillirt waren, was noch einmal mit 30 Pfd. wiederholt wurde. Die Wurzel gab nun keine Säure mehr. Die übergegangenen 90 Pfd. hatten bei ihrem Durchgange durch eine florentiner Flasche 3 bis 3½ Unze Oel zurückgelassen. Der Rückstand in der Destillirblase enthält freie Säure, die aber nicht flüchtig ist, und welche ebenfalls in der Wurzel enthalten ist. Dieser Umstand scheint auszuweisen, dass es ganz unnöthig ist, bei dieser Operation Schwefelsäure zuzusetzen, aus dem Grunde, weil die Valeriansäure in der Wurzel gebunden vorkäme.

Das übergegangene saure Wasser wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, gewogen, in gleichviel

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LV, 330.
2) Archiv d. Pharm. XL, 265. XLIV, 37.
3) Buchn. Repert. Z. R. XXXVII, 289.

Wasser aufgelöst und in einer passenden Retorte
it Schwefelsäure vermischt, die mit ihrer dop-
lten Gewichtsmenge Wassers verdünnt ist, in
m Verhältnisse, dass sich zweifach-schwefel-
ures Natron bilden kann, was 4 Theile con-
ntrirter Säure auf 5 Theile trocknes Salz ent-
richt. Man kann dann bis zur Trockne destil-
n. Je nach der ungleichen Güte der Wurzeln
hält man 13 bis 24 Drachmen Säure im Zu-
nde von $\dot{H}^3\bar{V}$. Durch einen besondern analy-
chen Versuch hat er bestimmt, dass die Säure
diesem Zustande 22,3 Procent Wasser enthält,
s der angegebenen Formel entspricht.

Righini [1]) hat vorgeschrieben, die Wurzel
October zu sammeln, sie zuerst fein zu
hacken und dann in einem Marmormörser mit
asser zu einem Brei zu zerstossen, den man
ber wohl auspresst. Der ausgepresste Saft
rd in einem Kessel bis zum Sieden erhitzt und
t geschlämmter Kreide oder auch mit Kalkmilch
mischt, bis die freie Säure darin gesättigt ist,
bei sich valeriansaure Kalkerde niederschlägt,
s der man dann die Säure durch Salzsäure ab-
heidet. Er gibt an, dass er aus 10 Kilogram-
n Wurzeln auf diese Weise 100 Grammen
ure erhalten habe, was gerade $\frac{1}{8}$ mehr ist, als
e grösste Ausbeute, welche Wittstein ange-
ben hat.

Valeriansaures Eisenoxyd.

Wittstein hat bei seinen Versuchen das Ei-
noxydsalz analysirt, welches aus einer Lösung
n neutralem valeriansauren Alkali durch eine
Lösung von neutralem Eisenchlorid niedergeschla-

1) Journ. de Ch. med. 1845. Juli. p. 364.

gen wird. Es ist ein dunkel ziegelrothes Pulver, welches schwach nach Valeriansäure riecht, und welches aus $2\ddot{F}e\bar{V}^5 + \ddot{F}e\bar{V} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Durch Kochen mit Wasser kann daraus die Säure vollkommen ausgezogen, und durch vorsichtiges Erhitzen davon abdestillirt werden.

Chinasäure. Entdeckung derselben.

Stenhouse [1]) empfiehlt folgende, schon früher von Wöhler angewandte Methode, um Chinasäure in Rinden zu entdecken: Man kocht $\frac{1}{2}$ Loth Pulver von der Rinde mit Kalkhydrat, giesst die Flüssigkeit ab, ohne sie zu filtriren, vermischt sie mit der Hälfte ihres Gewichts Schwefelsäure und mit Braunstein, und destillirt sie. War Chinasäure darin enthalten, so entwickelt sich schon im Anfange der Destillation Chinon, welches übergeht, erkennbar an seiner gelben Farbe und an seinem eigenthümlichen Geruch, so wie an seinen bekannten Reactionen, welche mit dem Destillate hervorgebracht werden können, z. B. die grüne Farbe durch Chlorwasser, welche durch Ammoniak braun oder schwarzbraun wird.

Chelidonsäure.

Lerch [2]) hat unter Redtenbacher's Leitung eine sehr interessante Arbeit über die Chelidonsäure ausgeführt. Diese Säure wurde 1838 von Probst in Chelidonium majus entdeckt, welcher darüber eine ziemlich ausführliche Beschreibung mittheilte (Jahresb. 1840, S. 301), aber ohne sie zu analysiren. Der Umstand, dass Chelidonium in die Familie der Papaveraceen gehört, dass es gleichwie Papaver eigne Basen und eine

1) Ann. der Ch. und Pharm. LIV, 100.
2) Privatim mitgetheilt.

Säure enthält, welche letztere Anhlogie mit der Mekonsäure hat, veranlasste Lerch zu einer Untersuchung der Säuren in dieser natürlichen Pflanzenfamilie, wovon die Versuche mit der Chelidonsäure den Anfang ausmachen.

Sie kommt in allen Theilen der Pflanze und am reichlichsten während des Blühens vor. In der jungen Pflanze findet man kaum mehr als eine Spur davon, während sie dagegen Aepfelsäure in so grosser Menge enthält, dass sie zur Bereitung dieser Säure vortheilhaft angewandt werden kann. In der blühenden Pflanze kommt ebenfalls viele Aepfelsäure vor, so wie auch noch eine andere Säure, welche vielleicht Fumarsäure ist. Im Allgemeinen ist der Gehalt an Chelidonsäure in dem Schöllkraut, selbst wenn es am meisten davon enthält, sehr sparsam. In der Pflanze ist sie mit organischen Basen und mit Kalkerde verbunden.

Um die Chelidonsäure zu erhalten, presst man die frische Pflanze aus, filtrirt, setzt ein wenig Salpetersäure hinzu und fällt mit salpetersaurem Bleioxyd, wodurch sich chelidonsaures Bleioxyd niederschlägt, welches in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist, worin aber äpfelsaures Bleioxyd aufgelöst erhalten wird.

Hat man die Quantität der freien Salpetersäure richtig getroffen, so ist der Niederschlag schwer; bei zu wenig ist er leicht und voluminös von äpfelsaurem Bleioxyd, welches dann gleichzeitig mit niederfällt, und bei zu viel Salpetersäure bleibt alles oder der grösseste Theil von chelidonsaurem Bleioxyd in der Lösung zurück. Eine bestimmte Quantität kann nicht vorgeschrieben

werden, weil die Quantität der Säure in der Pflanze varjirt; aber besser ist es, weniger Salpetersäure anzuwenden als zu viel, weil ein Rückhalt an Aepfelsäure nachher leicht abzuscheiden ist. Man darf auch nicht das Bleisalz in grösserer Menge hinzusetzen, als dadurch ein Niederschlag entsteht, weil ein Ueberschuss davon den Niederschlag wieder auflöst.

Derselbe ist krystallinisch und gefärbt, und eigentlich ein Doppelsalz von chelidonsaurem Kalk und Bleioxyd. Man zersetzt ihn in Wasser durch Schwefelwasserstoff; aber diese Zersetzung geschieht vollständig eben so schwierig, wie die von oxalsaurem Bleioxyd, so dass man die Operation mehrere Tage lang fortsetzen muss, indem man von Zeit zu Zeit die saure Flüssigkeit abgiesst und durch reines Wasser ersetzt.

Dadurch erhält man eine sehr gefärbte saure Flüssigkeit, welche aus saurer chelidonsaurer Kalkerde und freier Chelidonsäure besteht, und welche mit Kreide in der Wärme gesättigt wird (mit oder ohne Zusatz von Thierkohle, welche jedoch selten erforderlich ist). Man erhält dann chelidonsaure Kalkerde in der heissen Flüssigkeit aufgelöst, während sich der Farbstoff mit der Kreide verbunden hat, so dass das Kalksalz farblos anschiesst.

Dieses Salz wird dann mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt, der kohlensaure Kalk abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirt und dann mit der doppelten Volumenmenge mässig verdünnter Salzsäure vermischt, wodurch die Säure vollständig abgeschieden wird, indem das Ganze zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt, die

man abtropfen lässt, durch Waschen mit ein wenig kaltem Wasser von Salzsäure befreit und dann aus ihrer Lösung in siedendem Wasser durch fortgesetzte Verdunstung umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhält man sie in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Krystallisirt dagegen die Säure aus einer im Sieden gesättigten Lösung durch rasches Erkalten, so bildet sie feine, zusammensitzende Nadeln. Die ersteren verlieren beim Trocknen bei + 100° mehr Wasser als die letzteren.

Die Säure verliert in trockner Luft, so wie auch im Exsiccator Wasser und verwittert. Bei + 100° behält sie 1 At. chemisch gebundenes Wasser, von dem jedoch bei + 150° eine Quantität verloren geht, welche 1 At. Wasser auf 2 At. Säure entspricht. Erst bei + 210° fängt sie an zersetzt zu werden.

Diese Säure ist etwas löslich in Alkohol. Von verdünnten Säuren wird sie nicht mehr als von Wasser aufgelöst. Aus einer Lösung in heisser Salzsäure setzt sie sich unverändert wieder ab. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird sie unverändert wieder aufgelöst. In der Wärme entwickelt sich daraus Gas, indem die Flüssigkeit gelb wird. Im Sieden färbt sie sich schön purpurroth, und setzt man das Kochen fort, so entwickelt sich schweflige Säure, und die Flüssigkeit wird braun. Durch Salpetersäure wird sie nicht in Oxalsäure verwandelt, sondern es scheint an deren Stelle eine andere Säure gebildet zu werden, die aber nicht genauer untersucht wurde.

Bevor ich die Versuche zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser Säure anführe, will ich die Gesichtspunkte anführen, nach welchen sie

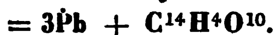
Lerch betrachtet. Sie ist eine dreibasische Säure, welche in ihrem wasserhaltigen Zustande mit 3 At. Wasser verbunden ist, die durch Basen ausgetrieben werden können. Sie bildet drei Reihen von Salzen: in der ersten ist 1 At. Säure mit 1 At. Basis verbunden. Alle Salze dieser Art sind sauer. In der zweiten Reihe ist die Säure mit 2 At. Base verbunden, und alle diese Salze sind neutral und farblos. In der dritten Reihe ist die Säure mit 3 At. Base verbunden, Salze bildend, welche ebenfalls neutral aber gelb sind.

Die Analyse des zweibasischen chelidonsauren Silberoxyds gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	20,69	14	29,64
Wasserstoff	0,78	6	0,74
Sauerstoff	21,53	11	21,62
Silberoxyd	57,00	2	57,00

Daraus folgt also, dass das Salz aus $\dot{A}g^2 + C^{14}H^6O^{11}$ besteht, welches dann die empirische Zusammensetzungsformel für die Säure wäre. Aber da, wenn sich ein zweibas. Salz mit noch einem Atom Basis vereinigt, 1 At. Wasser abgeschieden wird, so glaubt Lerch, dass das hier analysirte Salz dreibasisch gewesen sei, aber auf die Weise, dass 1 At. Wasser, welches in der oben angeführten Formel als der Säure angehörig berechnet worden ist, darin basisches Wasser ist in Gestalt von $\left.\begin{matrix}2\dot{A}g\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} + C^{14}H^4O^{10}$, welches letztere er als die richtige empirische Formel für die Säure betrachtet. Damit stimmen auch alle seine Analysen von dreibasischen chelidonsauren Salzen überein, von denen ich nur die des Bleisalzes als Beispiel anführen will. Sie gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	15,90	14	16,78
Wasserstoff	0,52	4	0,40
Sauerstoff	16,52	10	15,98
Bleioxyd	67,06	3	66,84


$= 3\dot{Pb} + C^{14}H^{4}O^{10}$.

Mit dieser Ansicht wird es leichter das Verhalten der Säure zu Wasser zu fassen. Die beim fortgesetzten Verdunsten in langen Nadeln angeschossene Säure verliert 12,79 Procent Wasser durch Trocknen bei + 100°. Die kleinen, beim raschen Erkalten angeschossenen Nadeln verlieren dagegen nicht mehr als 8,91 Proc. Wasser bei + 100°.

Die bei + 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,40	14	45,68
Wasserstoff	2,36	8	2,17
Sauerstoff	52,24	12	52,18

Ist nun die Säure $C^{14}H^{6}O^{11}$, so ist die bei + 100° getrocknete Säure $= \dot{H} + C^{14}H^{6}O^{11}$ und die bei + 150° getrocknete $= \dot{H} + 2C^{14}H^{6}O^{11}$; aber da in $C^{14}H^{6}O^{11}$ ein Atom chemisch gebundenes Wasser enthalten ist, so ist die Säure $= 2\dot{H} + C^{14}H^{4}O^{10}$ und die bei + 150° getrocknete $= 3\dot{H} + C^{14}H^{4}O^{10}$. Das Atomgewicht von dieser wasserhaltigen Säure ist 2301,6. Durch eine leichte Berechnung findet man dann, dass die grösseren, wasserhaltigeren Nadeln beim Trocknen bei + 100° zwei, und die feineren Nadeln nur 1 At. Wasser verloren haben.

Das erstere Hydrat ist dann entweder =

$C^{14}H^{6}O^{11} + 3\dot{H}$ oder $= C^{14}H^{4}O^{10} + 4\dot{H}$, und das letztere entweder $C^{14}H^{6}O^{11} + 2\dot{H}$ oder $C^{14}H^{4}O^{10} + 3\dot{H}$. Lerch betrachtet die letztere Alternative als richtiger.

Ein- und zweibasische chelidonsaure Salze. Diese letzteren werden durch Vereinigung der Säuren mit kohlensauren Basen bis zur genauen Neutralität gebildet. Sie sind farblos, im Allgemeinen in Wasser löslich, und binden Krystallwasser, mit einer Kraft, dass die meisten eine Temperatur über + 100° erfordern, um das Wasser zu verlieren. Die einbasischen, oder die einfach sauren Salze, entstehen, wenn das zweibasische Salz mit mehr als mit 1 Atom Säure versetzt und zur Krystallisation verdunstet wird. Von diesen hat Lerch nur das Natronsalz hervorgebracht und sie existiren bestimmt nicht von einigen Basen. Werden die neutralen Salze mit Salzsäure im Ueberschuss vermischt, so entstehen Salze mit einem noch grösseren Ueberschuss an Säure, welche 2 At. Säure auf 1 At. Basis enthalten, worin die Säure also nur ½ At. Basis oder nur ¼ soviel als in den zweibasischen aufnimmt.

Das *Kalisalz* scheint in keinem von diesen Sättigungsgraden untersucht worden zu sein.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a^{2} + C^{14}H^{6}O^{11}$, wurde durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Natron erhalten, welches letztere nicht im Ueberschuss zugesetzt werden darf; auch darf die Zersetzung nicht in einer concentrirten Lösung geschehen, indem man sonst leicht ein dreibasisches gelbes Salz erhält. Dieses Salz ist so

leicht löslich sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser, dass es schwer hält, dasselbe regelmässig angeschossen zu erhalten, und es wächst leicht bei der freiwilligen Verdunstung an den Rändern der Flüssigkeit aus. Es kann jedoch in kleinen glänzenden Nadeln erhalten werden, welche 7 At. oder 21,65 Proc. Krystallwasser enthalten, wovon in trockner Luft durch Fatisciren 5 At. oder 15,05 Proc. und die übrigen 2 nicht eher als zwischen + 150° und + 160° daraus weggehen, wo dann das Salz wasserfrei zurückbleibt oder nur noch das problematische Wasseratom enthält, von dem oben die Rede war, und welches sich nicht eher daraus entfernen lässt, als bis das Salz zersetzt wird.

Zweifach-chelidonsaures Natron wird erhalten, wenn man die Lösung des vorhergehenden mit einem Ueberschuss der Säure vermischt und verdunstet. Es schiesst in feinen Nadeln an, und besteht aus $\left.\begin{matrix}\dot{N}a\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{14}H^{6}O^{11} + 3\dot{H}$. Das eine Atom Basis darin ist also durch Wasser ersetzt.

Vierfach-chelidonsaures Natron wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit Salzsäure vermischt und dann zum Krystallisiren verdunstet. Man erhält ein nadelförmiges Salz, welches aus $\left.\begin{matrix}\dot{N}a\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{14}H^{6}O^{11} + \dot{H}^{2}C^{14}H^{6}O^{11} + 3\dot{H}$ besteht. Die Benennung vierfach hat hier Bezug auf den Umstand, dass 1 At. Natron in dem Salze 4 Mal so viel Säure aufnimmt, als in dem neutralen.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird erhalten, wenn man eine im Sieden gesättigte Lösung von dem

Kalksalze siedend mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss zersetzt. Das Ammoniak bringt niemals, in welchem Ueberschuss man es auch anwendet, gelbes dreibasisches Salz hervor. Die filtrirte Lösung wird in der Wärme verdunstet, bis sie beim Erkalten krystallisiren kann, wo sie dann weisse, seideglänzende, prismatische Nadeln bildet, welche 3 Atome Wasser enthalten $= \dot{A}m^2C^{14}H^6O^{11} + 3\dot{H}$, was in der Wärme durch Verwittern verloren geht. Wird das Salz der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erstarrt es zuletzt durchsichtig. Es ist ein Gewebe von haarfeinen Nadeln, welche aber so lang sind, als das Gefäss weit ist, und welche, wenn man die Flüssigkeit davon abtropfen lässt, als ein Büschel von den feinsten silberweissen Haaren zurückbleiben. Beim raschen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes verliert das Salz leicht ein wenig Ammoniak und es reagirt dann sauer. Wird das Salz bei + 100° getrocknet, so geht ausser den 3 At. Krystallwasser noch 1 At. Wasser mehr daraus weg, so dass die Zusammensetzung des Rückstandes mit $2\dot{A}m + C^{14}H^4O^{10}$ ausgedrückt werden kann, wobei also das Ammoniumoxyd in so gelinder Wärme das Atom Wasser verlieren würde, was aus anderen zweibasischen Salzen nicht eher ausgetrieben werden kann, als bis die Säure anfängt zerstört zu werden. Wird das Salz noch stärker erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, einem Theil nach mit Kohlensäure verbunden, und in dem Gefässe bleibt ein saurer Körper zurück, welcher andere Eigenschaften hat, aber nicht genauer untersucht worden zu sein scheint.

Das *Barytsalz* ist schwer löslich und schlägt sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers nieder, wenn man eine im Sieden gesättigte Lösung von der Säure in Wasser mit Barytwasser in kleinen Portionen nach einander vermischt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiessen dann daraus sehr kleine, durchscheinende Krystallkörner von demselben Salze an. Nach dem Trocknen ist es ein weisses Krystallmehl. Es besteht aus $2\dot{B}a + C^{14}H^6O^{11} + \dot{H}$, und es bedarf eine viel höhere Temperatur als $+ 100^0$, um von diesem Wasseratom befreit zu werden.

Vierfach. Wird das neutrale Salz in Salzsäure aufgelöst und die Lösung verdunstet, so schiesst daraus vierfach-chelidonsaure Baryterde in feinen Schuppen an, welche 2 At. Krystallwasser enthalten $= \left.\begin{matrix}\dot{B}a\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{14}H^6O^{11} + \dot{H}^2C^{14}H^6O^{11} + 2\dot{H}$.

Das *Kalksalz* ist schwerlöslich in kaltem Wasser, aber es löst sich leichter in siedendem, woraus es beim Erkalten in blendend weissen, seideglänzenden, prismatischen Nadeln anschiesst. Sehr wenig bleibt davon in der Mutterlauge zurück. Diese Krystalle enthalten 5 At. Krystallwasser, welche sich nicht bei $+ 100^0$ entfernen lassen, die aber bei $+ 150^0$ vollständig daraus weggehen.

Vierfach. Wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Barytsalz, dem es auch vollkommen ähnlich ist. Es enthält ebenfalls 2 At. Krystallwasser.

Das *Eisenoxydulsalz* wird in Lösung erhalten, wenn man Eisenspäne in der Chelidonsäure auflöst, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt. Das

Salz wurde nicht in fester Form dargestellt, weil es sich beim Verdunsten höher oxydirte, und einen gelben Niederschlag von dreibasischem Salze gab.

Das *Bleioxydsalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung von chelidonsaurer Kalkerde in kleinen Portionen nach einander in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd tropft. Das Salz scheidet sich dann allmälig in feinen Nadeln ab, welche rasch niedersinken. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in stark verdünnter Salpetersäure, aber es löst sich leicht, sowohl in Bleisalzen als auch in starker Salpetersäure. Es enthält 1 Atom Krystallwasser $= Pb^2C^{14}H^6O^{11} + \dot{H}$. Ist ein Ueberschuss von dem Kalksalze vorhanden, so schlägt sich ein Doppelsalz nieder, worin das eine Atom Bleioxyd durch Kalkerde ersetzt ist. Dieses Doppelsalz wird gewöhnlich bei der ersten Ausfällung der Säure aus dem Safte des Schöllkrauts erhalten. Salpetersäure bringt mit dem Bleisalze ein vierfachsaures Salz hervor, welches nicht weiter untersucht worden ist.

Das *Silberoxydsalz* wird am besten durch doppelte Zersetzung mit dem Kalksalze gebildet, wodurch es niedergeschlagen wird. Man erhitzt dann die Flüssigkeit, bis sich das Salz darin wieder aufgelöst hat, und lässt es beim Erkalten daraus wieder anschiessen. Es bildet lange seideglänzende Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser gereinigt werden. Es erhält sich in der Luft ohne schwarz zu werden, selbst bei $+ 100^0$, und ist wasserfrei $= Ag^2C^{14}H^6O^{11}$. Beim Erhitzen bis zu $+ 130^0$ bleibt es ganz un-

verändert, aber zwischen + 140° und + 150° fängt es an sich zu schwärzen und mit schwacher Verpuffung zerstört zu werden. Es ist unlöslich in Alkohol, aber löst sich sowohl in Ammoniak als auch in Salpetersäure.

Dreibasische chelidonsaure Salze. Werden die zweibasischen Salze mit der reinen Basis im Ueberschuss behandelt, so färben sie sich gelb und nehmen noch 1 At. Basis dabei auf. Dabei verändern sie nicht ihre Neutralität, sondern die dreibasischen Salze sind eben so neutral als die zweibasischen. Eigentlich sind es jedoch nur die fixen Alkalien und alkalischen Erden, welche durch einen unmittelbaren Zusatz die dreibasischen Salze geben. Ammoniak gibt weder in der Kälte noch in der Wärme ein dreibasisches Salz. Behandelt man aber ein zweibasisches Salz von einer stärkeren oder schwächeren Basis mit Ammoniak, so veranlasst dies die Bildung eines dreibasischen Salzes von der Base, nicht dadurch, dass 1 Aequivalent Ammoniumoxyd in das dreibasische Salz eintritt, sondern dadurch, dass es so viel Chelidonsäure aufnimmt und damit zweibasisches chelidonsaures Ammoniumoxyd bildet, dass die andere Base mit dem Reste der Säure ein dreibasisches Salz hervorbringt.

In diesem Falle findet ein sehr merkwürdiger Umstand statt, welcher darin besteht, dass wenn man das freie Hydrat der Base zu der Auflösung des zweibasischen Salzes setzt, z. B. wenn man Kalkwasser zu der Lösung von dem zweibasischen Kalksalz mischt, die Flüssigkeit alkalisch und das Salz nicht dreibasisch wird. Erhitzt man dann das Gemische, so verschwindet die alkalische Reaction,

die Flüssigkeit bekommt eine gelbe Farbe, und das dreibasische Salz wird gebildet. Dies deutet offenbar auf eine Verwandlung, welche erst durch die Wärme hervorgebracht wird. Auch wenn diese dreibasischen Salze in wasserfreie Form gebracht werden, so besteht das Salz aus $3\dot{R} + C^{14}H^{4}O^{10}$, und es hat 1 At. Wasser verloren, welches aus dem zweibasischen nicht unter + 200° abgeschieden werden kann, was Letch von Anfang an veranlasste, die Säure als $C^{14}H^{4}O^{10}$ zu betrachten.

Kohlensaures Kali und Natron entwickeln, wenn man sie mit der Lösung von zweibasischem chelidonsauren Kali kocht, allmälig Kohlensäuregas, indem sie ein dreibasisches Salz hervorbringen.

Diese gelben Salze von den Alkalien sind auflöslich und schiessen in tief gelben Krystallen an. Ihre Farbe ist so reich, dass ein einziger Tropfen von der Lösung grosse Quantitäten von Wasser gelb färbt. Die von Erden und Metalloxyden sind höchst schwer löslich oder ganz unauflöslich. Dem Zutritt der Luft ausgesetzt, nehmen sie allmälig Kohlensäure daraus auf und gehen dadurch in zweibasische über, wobei sie ihre Farbe verlieren. Selbst durch das Sättigen des dritten Basenatoms mit einer anderen Säure geben sie in zweibasische über, indem sie farblos werden. Im allgemeinen ist das dritte Basenatom darin loser gebunden, als die beiden anderen, und diese Salze haben also eine grosse Neigung, in zweibasische zurückzugehen. Sie sind unlöslich in Alkohol.

Das *Kalisalz* wird leicht unmittelbar aus Kalihydrat und dem zweibasischen Salze erhalten.

Vermischt man eine concentrirte Lösung von dem letzteren mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so schlägt sich das Salz krystallinisch nieder, und der Ueberschuss an Kali kann mit Alkohol ausgewaschen werden, worauf man es in siedendem Wasser auflöst, woraus es dann beim Erkalten in dunkelgelben Krystallen anschiesst. Es ist völlig neutral und muss im luftleeren Raume oder sonst gegen Kohlensäure geschützt getrocknet werden, weil es sonst Kohlensäure aufnimmt, die Farbe verliert und dann von kohlensaurem Kali alkalisch reagirt. Wird dieses Salz lange Zeit mit kaustischem Kali im Ueberschuss gekocht, so wird das chelidonsaure Kali allmälig zerstört, indem oxalsaures Kali an seiner Stelle auftritt.

Das *Barytsalz* wird am besten aus dem zweibasischen Salze mit kaustischem Ammoniak unter Beihülfe von Wärme bereitet. Es ist ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Pulver, welches 5 At. Krystallwasser enthält, die nicht bei + 100° daraus weggehen.

Das *Kalksalz* wird auf dieselbe Weise erhalten, aber man kann es auch bereiten, wenn man das zweibasische Salz mit Kalkwasser kocht, wobei es jedoch leicht mit kohlensaurer Kalkerde gemengt erhalten wird. Es ist ein gelbes amorphes Pulver, in der Form ähnlich den Stärkekörnern. Es löst sich wenig in Wasser, und enthält 5 At. Krystallwasser, welche nicht bei + 100° weggehen.

Das *Eisenoxydsalz* wird durch Oxydation des zweibasischen Oxydulsalzes auf Kosten der Luft erhalten, wobei sich aus 2 At. Oxydul 1 At. Oxyd bildet, welches unmittelbar dem dreibasischen Salze entspricht. Es wird auch durch neu-

trales Eisenchlorid aus dem dreibasischem Kalisalze niedergeschlagen. Der Niederschlag ist schmutzig gelb ins Rothe, verändert sich nicht bei +100° und ist wasserfrei. Er löst sich sehr wenig in Wasser, aber er löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid und wird diese Lösung sich selbst überlassen, so findet darin eine Verwandlung statt; sie färbt sich zuerst dunkler und enthält dann Oxyd-Oxydul, welches sich höher oxydirt, wobei die Farbe wieder heller wird. Aber dabei wird auch die Chelidonsäure auf eine noch nicht erforschte Weise umgesetzt.

Das *Bleioxydsalz* wird gebildet, wenn man das zweibasische mit Ammoniak kocht, wodurch man es wasserfrei erhält. Fällt man die Lösung von dem zweibasischen Salze mit Bleiessig, so bekommt man einen helleren gelben Niederschlag, welcher 2 At. Krystallwasser enthält, die jedoch im Kochen abgeschieden werden. Dieses Salz verträgt nicht recht gut das Waschen; das Wasser zieht Säure aus und bildet ein noch basischeres Salz, wobei zugleich auf Kosten der Luft kohlensaures Bleioxyd gebildet wird. Das neutrale dreibasische Salz ist ein amorphes citronengelbes Pulver, welches, wenn es durch Waschen basisch wird, ins Orangegelbe übergeht. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber es löst sich in Lösungen von Bleioxydsalzen. Versetzt man eine Lösung von einem dreibasischen chelidonsauren Salze mit kaustischem Ammoniak und darauf mit Bleiessig, so erhält man einen schwach orangegelben Niederschlag, der ein basisches Salz ist $= 6\dot{P}b + C^{14}H^{4}O^{10}$.

Das *Silberoxydsalz* wird am besten aus dem

eibasischen Kalisalze mit neutralem salpetersau-
a Silberoxyd niedergeschlagen. Es ist schön
ronengelb, aber beim Waschen schwierig un-
ändert zu erhalten, indem es anfängt einen
ich ins Grüne zu bekommen, worauf es sich
cht mehr ohne Rückstand in kaustischem Am-
oniak löst. Aus dem zweibasischen Kalksalz fällt
it NH^5 versetztes Silbersalz einen ähnlichen Nie-
rschlag, aber dieser enthält 1 At. Kalkerde und
At. Silberoxyd, verbunden mit 1 At. Säure.
ist, gleichwie das reine Silbersalz, wasserfrei.
Salze von *Chromoxyd* und von *Antimonoxyd*
tstehen ebenfalls durch doppelte Zersetzung. Sie
d Niederschläge, welche nicht genauer studirt
rden.

Ich habe diese Untersuchung ausführlich nach
selben theoretischen Ansichten mitgetheilt, wel-
e Lerch angewandt hat. Die Chelidonsäure
heint einer von den sprechendsten Beweisen
sein, dass mehrbasische Säuren existiren, und
bin überzeugt, dass sich der Leser damit be-
edigt hat. Es ist jedoch nun meine Absicht
zeigen, wie oberflächliche Theorien, welche
ch leicht dem Aeusseren der Phänomene anpas-
n lassen, das innere Verhalten verbergen und
ssen Aufsuchung in den Fällen verhindern, wo
es möglich ist.

Die Chelidonsäure enthält 10 oder 11 Atome
nerstoff. Diese Zahl weist aus, dass sie eine
paarte Verbindung ist, deren Eigenschaft, neu-
le zweibasische Salze zu geben, uns einsehen
st, dass sie zwei Atome von einer Säure ent-
lten muss, verbunden mit 1 At. von dem Paar-
g. Die höchste Anzahl von Wasserstoff-Ae-

quivalenten darin ist 3 und in den dreibasischen Salzen 2. Dieses scheint darzulegen, dass der Wasserstoff entweder nur dem Paarling oder nur der Säure angehört. Ich bemerke, dass das, was ich hier anführe, nur eine Probabilitäts-Theorie ist, von der ich hoffe, dass sie in Zukunft zu einer völlig bewiesenen übergehen wird. Ein Paarling, welcher nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen sollte, hat durchaus keine Analogien und deshalb auch keine Wahrscheinlichkeit für sich. Es muss also die Säure sein, welche nur Kohlenstoff und Sauerstoff enthält, und der Paarling muss ausserdem Wasserstoff enthalten. Von den Säuren, welche aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, können wir nur Oxalsäure vermuthen. Mit der grossen Vereinigungskraft dieser Säure stimmt die der Chelidonsäure überein, welche Kalk und Bleioxyd aus ihren Verbindungen mit Salpetersäure niederschlägt, und besonders die Neigung der Chelidonsäure, die Kalkerde hartnäckig zurückhalten. Damit stimmt auch überein, dass chelidonsaures Kali, wenn man es lange mit kaustischem Kali kocht, in oxalsaures Kali übergeht, indem der Paarling durch das Alkali zerstört wird, so wie auch, dass die Säure mit Basen saure Salze bildet, worin die Base als in Gestalt von Bi- und Quadroxalat enthalten angesehen werden kann.

Aber wenn 2 At. von dem sauren Körper mit 1 At. von dem Paarlinge verbunden sind, so folgt daraus, dass die Säure 2 At. Oxalsäure enthält und werden diese $= 4C + 6O$ von $C^{14}H^{6}O^{11}$ abgezogen, so bleibt $C^{10}H^{6}O^{5}$ für den Paarling. Die rationelle Formel der Chelidonsäure wäre dann $= 2$

$+ C^{10}H^{6}O^{5}$. Die Formel der beim raschen Erkalten angeschossenen Säure ist dann ganz natürlich $= \dot{H}\dddot{C} + C^{10}H^{6}O^{5}$, und die langsam krystallisirte Säure enthält dann noch 1 At. Krystallwasser mehr. Die bei 100° getrocknete Säure enthält nur 1 At. Wasser auf 2 At. Oxalsäure, während die bei + 150° getrochnete 1 At. Wasser auf 4 At. Oxalsäure enthält.

Alles was die zweibasischen und sauren Verbindungen anbetrifft, wird dadurch ungezwungen und leicht erklärt.

Dagegen enthält die Vorstellung, dass die Säure in den dreibasischen dieselbe sei, wie in den zweibasischen, einen deutlichen Irrthum, welchen die Idee von mehrbasischen Säuren zu bemerken verhindert hat. Lerch betrachtet sie eigentlich alle als dreibasische, aber dass 1 At. Wasser in der Säure die Rolle des dritten Basenatoms spiele. Aber wenn in $C^{14}H^{6}O^{11}$ ein Atom Wasser als basisches Wasser enthalten wäre, so müsste sich unvermeidlich 1 Aequivalent Ammoniak damit zu 1 Aequivalent Ammoniumoxyd vereinigen und ein dreibasisches Salz auch mit Ammoniumoxyd hervorgebracht werden können, was aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall ist, und wenn $2H + O$ in dem Paarling der Säure mit grösserer Kraft gehalten werden, als mit welcher in dem Ammoniumoxyd sich Ammoniak und Wasser verbinden, so ist es klar, dass auf diese Weise kein dreibasisches Salz gebildet werden kann, und dann ist der Paarling nicht $C^{10}H^{4}O^{4} + \dot{H}$, sondern $= C^{10}H^{6}O^{5}$.

Dass ein neutrales Salz 50 Proc. mehr von einer starken Base, z. B. von Kali, aufnehmen

und sich dennoch neutral erhalten könnte, lässt sich nicht denken. Dies fordert unbedingt, dass eine neue Säure durch Verwandlung gebildet wird, welche gerade das hinzugekommene Alkali sättigt. Es ist nicht ungewöhnlich, dass neutrale Körper entweder dadurch, dass sie die Bestandtheile von 1 At. Wasser aufnehmen oder dadurch, dass diese daraus austreten, durch den Einfluss von Basen zu Säuren umgesetzt werden und in diesem Zustande so lange beharren, als sie sich mit der Base in Verbindung befinden, aber dass sie in den ursprünglichen Zustand wieder zurückkehren, wenn sie bei Gegenwart von Wasser von der Base abgeschieden werden. Die Versuche weisen aus, dass in den dreibasischen Salzen 1 At. Wasser aus dem Paarlinge ausgetreten ist, so dass sich dieser in $C^{10}H^4O^4$ verwandelt hat, was nun nicht allein eine Säure ist, sondern auch eine gefärbte Säure, die aber nicht länger besteht, als sie sich in Verbindung mit der Base befindet.

Aber Lerch hat mit Versuchen gezeigt, dass diese Veränderung in dem Paarlinge der zweibasischen Salze, wodurch er in den gelben Körper übergeht, auch in höherer Temperatur stattfinden kann. Er setzte zweibasische chelidonsaure Kalkerde und Bleioxyd einer Temperatur von $+ 200^0$ aus, und er fand, dass sie darin gelb wurden und dann aus $2\dot{R}\bar{C} + C^{10}H^4O^4$ bestanden.

Die farblose zweibasische Chelidonsäure ist nach dem jetzt Angeführten nicht identisch mit der gelben dreibasischen Säure, und sie dürfen demnach nicht mit einerlei Namen bezeichnet werden. Vorläufig könnte die gelbe *a* Chelidon-

säure und die farblose *b*Chelidonsäure genannt werden.

Das zweibasische Ammoniumoxydsalz erleidet ohne gelb zu werden bei + 100° eine ähnliche Veränderung, aber diese ist ohne Zweifel von einer anderen Natur. Der Wasserverlust findet wahrscheinlich nicht aus dem Paarlinge statt, sondern es wird das eine Atom Ammoniumoxyd zersetzt, 1 At. Wasser tritt daraus aus und 1 Aequivalent Wasserstoff aus dem Ammoniak vereinigt sich mit 1 At. Sauerstoff aus der Oxalsäure, und das Salz was dann übrig bleibt, ist ein aminsaures Ammoniumoxydsalz mit 1 Atom Krystallwasser, gleichwie Veranlassung vorhanden ist, in der Säure, welche nach dem höheren Erhitzen zurückbleibt, diese Aminsäure selbst zu vermuthen.

Die Chelidonsäure hat in der Succinschwefelsäure, Benzoëschwefelsäure u. s. w. ihre Seitenstücke. Mit der ersteren stimmt sie auch darin überein, dass beide 2- und 3 basische Salze bilden können. Aber der Paarling in der Succinschwefelsäure, $C^8H^6O^5$, ist immer sauer, so dass die zweibasischen Salze Lakmuspapier röthen.

Lerch hat zu zeigen gesucht, dass die Natur der Mekonsäure der der Chelidonsäure analog sei, und er beabsichtigt, sie zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung zu machen.

Es kann schwerlich in Frage gestellt werden, dass nicht auch selbst mehrere von den bereits bekannten und studirten Säuren auf ähnliche Weise zusammengesetzt seien, d. h. dass sie mehr als 1 Atom von einem chemisch-wirksamen Oxyd auf 1 At. Paarling enthalten, und dass in anderen auf 1 At. chemisch-wirksames Oxyd vielleicht

mehr als 1 At. Paarling vorkommt; oder wenigstens ein Paarling, welcher selbst aus zwei oder mehreren zusammengesetzten Körpern besteht. Es wird ein wichtiger Gegenstand für unsere zukünftigen Forschungen, Mittel und Wege zu ihrer Abscheidung zu entdecken und sie, wenn dies glückt, in getrenntem Zustande zu studiren.

Gerbsäure aus Galläpfeln.

Die Gerb- und Galläpfelsäure gehören offenbar zu Säuren, deren rationelle Zusammensetzung wahrscheinlich etwas Aehnliches enthält, und welche in ihren Verbindungen Metamorphosen unterworfen sind, welche in dem Austreten und Wiedereintreten von Sauerstoff und Wasserstoff in demselben wechselseitigen Verhältnisse wie im Wasser bestehen, die man aber als Wechsel in dem Gehalt an basischem Wasser betrachtet hat. Aber wir sind noch weit entfernt, Anleitung zu einer wahrscheinlichen Ansicht von ihrer Zusammensetzungsweise zu haben.

Ueber diese beiden Säuren sind neue und sorgfältige Versuche von Büchner d. J.[1]) unter Liebig's Leitung angestellt worden.

Gerbsaure Salze. Die Gerbsäure zu diesen Versuchen war aus Galläpfeln bereitet worden.

Das *Kalisalz* wird am besten erhalten, wenn man eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol tropfenweise zu einer nicht sehr concentrirten Lösung von der Säure in Alkohol setzt, wobei sich das in Alkohol unlösliche Salz in leichten weissen Flocken niederschlägt. So bald man dann sieht, dass das Eintropfen die Bildung von rothen Streifen in der Oberfläche der Flüssigkeit zu ver-

---

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LIII, 175. 249

anlassen anfängt, was ausweist, dass so viel Kali hinzugekommen ist, dass die Gerbsäure beginnt, dadurch umgesetzt zu werden, so hört man damit auf, filtrirt das Kalisalz ab, presst es nach dem Waschen mit Alkohol aus, und trocknet es im luftleeren Raume. Es ist eine poröse, erdige, weisse Masse, die sich leicht in Wasser auflöst, sich aber dabei grünlich färbt durch den Einfluss der Luft.

Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es bei der Verbrennungs-Analyse zusammengesetzt gefunden aus [1]:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,075	54	45,534
Wasserstoff	3,071	44	3,082
Sauerstoff	37,620	34	38,165
Kali	13,235	2	13,219.

Liebig hat schon vor langer Zeit darzulegen gesucht, dass die empirische Formel für die Gerbsäure $= C^{18} H^{16} O^{12}$ sei, und die rationelle $= C^{18} H^{10} O^{9} + 3\dot{H}$, d. h. dass sie eine dreibasische Säure wäre, welche also 3 Atome basisches Wasser enthält. Nach dieser Ansicht besteht das nun analysirte Salz aus $\left.\begin{matrix}\dot{K}^{2}\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{18} H^{10} O^{9}$ $+ 2\dot{H}^{3} C^{18} H^{10} O^{9}$.

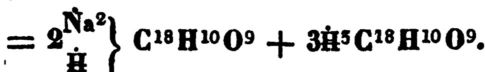
Das *Natronsalz* wird auf ähnliche Weise erhalten. Man löst sowohl die Säure als auch das Natron, jedes für sich, in 80 procentigem Alkohol auf (mit einem schwächeren oder stärkeren

1) Büchner hat nach älteren Atomgewichten gerechnet. Ich habe daher seine Versuche nach richtigeren umgerechnet und gebe hier die berichtigten Zahlen an.

Alkohol geschieht die Bereitung nicht eben so vortheilhaft). Diese Lösungen werden etwas verdünnt gemacht und dann die des Alkalis in die der Säure getropft. Dabei fällt das Natronsalz weiss und flockig nieder, und nach dem Auswaschen, Auspressen und Trocknen im luftleeren Raume sieht es wie eine weisse oder gelbliche Erde aus. Beim langsamen Trocknen wird es an der Oberfläche grün.

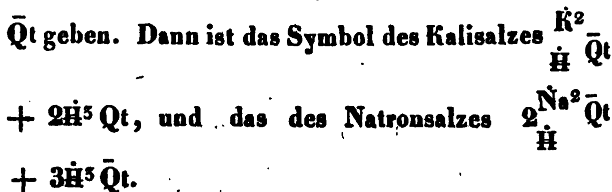
Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	46,814	47,032	90	47,052
Wasserstoff	3,337	3,438	72	3,127
Sauerstoff	39,117	38,567	56	38,972
Natron	10,732	10,963	4	10,849



$$= 2\left.\begin{matrix}\dot{N}a^2\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{18}H^{10}O^{9} + 3\dot{H}^{5}C^{18}H^{10}O^{9}.$$

Da die jetzt angeführten umgerechneten Versuchsresultate so gut mit der von Büchner angegebenen empirischen Zusammensetzung übereinstimmen, und da eine Umrechnung seiner übrigen Analysen eine überflüssige Mühe machen würde, so begnüge ich mich damit, im Folgenden nur die Formeln anzugeben, und um sie noch leichter fasslich zu machen, so will ich $C^{18}H^{10}O^{9}$ mit



$\bar{Q}t$ geben. Dann ist das Symbol des Kalisalzes $\begin{matrix}\dot{K}^2\\ \dot{H}\end{matrix}\bar{Q}t$ $+ 2\dot{H}^{5}\bar{Q}t$, und das des Natronsalzes $2\begin{matrix}\dot{N}a^2\\ \dot{H}\end{matrix}\bar{Q}t$ $+ 3\dot{H}^{5}\bar{Q}t$.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird auf eine analoge Weise erhalten. Man löst die Gerbsäure in

wasserfreiem Alkohol und leitet wasserfreies Ammoniakgas hinein, so lange sich dabei noch ein weisses pulverförmiges Salz niederschlägt. Hat man die Lösung mit zu wenig Alkohol bereit, so bildet das Salz ein weisses Magma, welches mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Es wird dann im luftleeren Raume getrocknet. Von Wasser wird es leicht aufgelöst und die Lösung färbt sich durch den Einfluss der Luft sehr rasch braun. Aus wasserhaltigem Alkohol nimmt es Wasser auf und fliesst damit zu einem Syrup zusammen. Es besteht aus $\dot{A}m\bar{Q}t + \dot{H}^5\bar{Q}t$. Diese Zusammensetzung ist merkwürdig, weil darin nur 1 At. $\dot{A}m$ mit $\bar{Q}t$ verbunden ist, nicht 2 Atome von dem Alkali wie in den vorhergehenden Salzen, und ausserdem hat die Säure die beiden Atome Wasser verloren, welche in der Hypothese das Complement zu dem dreibasischen Zustande ausmachen.

Das *Barytsalz* wird in zwei Verbindungsgraden erhalten. a) Tropft man eine Lösung von dem oben angeführten Natronsalze in eine Lösung von Chlorbarium, so schlägt sich ein Salz in Gestalt eines leichten weissen Pulvers nieder, welches in kaltem Wasser unlöslich und in warmem nur wenig auflöslich ist. Beim Waschen und Trocknen bekommt es einen Stich ins Rothe, in Folge einer anfangenden Verwandlung. Es besteht aus $3\begin{matrix}\dot{B}a\\ \dot{H}^2\end{matrix}\bar{Q}t + \dot{H}^5\bar{Q}t + 3\dot{H}$. Diese letzten Wasseratome sind als Krystallwasser anzusehen, die aber bei $+ 100^0$ nicht ausgetrieben werden.

b) Vermischt man eine siedende Lösung der Gerbsäure in Wasser mit frisch gefällter und noch feuchter kohlensaurer Baryterde, so lange dadurch noch Kohlensäure ausgetrieben wird, so scheidet wasserfreier Alkohol aus der filtrirten Flüssigkeit ein feines weisses Pulver ab, welches nach Büchner's Analyse nach der Formel $\frac{\dot{Ba}^2}{\dot{H}}\bar{Qt} + 2\frac{\dot{Ba}}{\dot{H}^2}\bar{Qt}$ $+ 4\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Wiewohl die Anzahl von genauen Versuchen über die Sättigungscapacität der Gerbsäure noch nicht hinreichend gross und unsere Kenntniss über ihre variirenden Verhältnisse also noch nicht hinreichend ausgedehnt ist, so leuchtet doch aus dem nun Angeführten eine Neigung der Säure hervor, sich mit 2 At. Basis zu vereinigen, wonach es wohl aussieht, als enthielte auch die Gerbsäure eine Verbindung von 2 At. einer Säure (oder chemisch wirksamen Oxyds) mit 1 At. Paarling. Aber es würde noch zu früh sein, auf den Grund unserer jetzigen Erfahrung schon eine Vorstellung zu versuchen, wie diese Säure und folglich auch ausserdem der Paarling zusammengesetzt sein kann. Merkwürdig ist inzwischen der Umstand, dass fast alle Reagentien aus der Gerbsäure Gallussäure frei machen.

Verwandlungen der Gerbsäure durch Alkali.

Büchner fand, dass wenn man eine mässig verdünnte Lösung von Kalihydrat in Wasser mit Gerbsäure in fester Form so lange versetzt, als sich diese darin noch ohne Anwendung von Wärme auflöst, wobei die Flüssigkeit noch einen starken alkalischen Geschmack behält, und man sie dann in einer flachen Schale dem Zutritt der Luft aus-

setzt, die Flüssigkeit eine goldgelbe Farbe annimmt und dann bald anfängt, mit schwarzbraunen Streifen durchzogen und dann immer tiefer und zuletzt dunkelroth gefärbt zu werden. Nach 3 bis 4 Tagen ist sie so dunkelroth geworden, dass sie undurchsichtig ist. Essigsaures Bleioxyd fällt daraus einen ziegelrothen Körper, den man gut auswäscht und mit Essigsäure behandelt, welche unter Entwickelung von Kohlensäuregas daraus Bleioxyd auflöst und einen carminrothen Bleiniederschlag ungelöst zurücklässt. Dieser Niederschlag wird dann gut ausgewaschen und zuletzt mit verdünnter Essigsäure gekocht, so lange diese noch unverändert gebliebenes gerbsaures Bleioxyd auflöst, was man erkennt, wenn Ammoniak nichts mehr aus der durchgegangenen Flüssigkeit abscheidet.

Diese rothe Bleiverbindung enthält eine aus der Gerbsäure neugebildete rothe Säure, welche Büchner *Tannoxylsäure* nennt, aber für welche ich den Namen *Rothgerbsäure* vorschlagen will, weil sowohl die Gerbsäure als auch andere Gerbsäuren entsprechende rothe Verwandlungsproducte haben, die nach demselben Benennungsprincipe benannt werden können.

Wird das rothe Bleisalz mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol behandelt, aber so, dass nicht alles Bleisalz zersetzt werden kann, so erhält man schwefelsaures Bleioxyd, während sich die Rothgerbsäure in dem Alkohol auflöst, nach dessen Verdunstung sie in Gestalt eines rothen sauren Syrups zurückbleibt, aber sie kann nicht krystallisirt werden, sondern sie bleibt beim Eintrocknen braunroth zurück. Weiter ist sie

nicht untersucht worden. Die Bereitungsmetho hat auch das gegen sich, dass die Säure mit We schwefelsäure gemengt erhalten wird, und da die Anwendung des Alkohols ganz überflüss zu sein scheint, wenigstens vor der beendigt Einwirkung der Schwefelsäure auf das Bleisalz.

Das rothe Bleisalz ist bis zu einem gering Grade in siedender concentrirter Essigsäure m rother Farbe auflöslich und Ammoniak schei es daraus in gelbrothen Flocken wieder ab. D bei + 100° getrocknete Bleisalz besteht aus

	Gefunden		Atome	Berechne
Kohlenstoff	17,618	17,567	15	52,659
Wasserstoff	0,960	0,912	10	0,961
Sauerstoff	17,797	17,973	11	16,944
Bleioxyd	63,625	63,548	3	64,436

= $\dot{P}b^{3} C^{15} H^{10} O^{11}$. Dies kann vielleicht au $3\dot{P}b\, C^{5} H^{2} O^{3} + 2\dot{H}$ sein. Die Bildung aus Ger säure ist einfach: $C^{18} H^{10} O^{9}$ verliert 3 At. Ko lenstoff und nimmt 2 At. Sauerstoff auf, wo 8 At. Sauerstoff aus der Luft aufgenommen we den müssen, von denen 6 zur Bildung von 3 A Kohlensäure verbraucht werden.

Gallussäure. Büchner gibt folgende Methode an, um durc Kochen mit Natronlauge die Gerbsäure in Gal lussäure zu verwandeln. Man bereitet ein stei fes Extract aus Galläpfeln. Dieses Extract set man in kleinen Portionen nach einander zu eine siedenden Lösung von kaustischem Natron, wel che so stark ist, dass sie 1,40 spec. Gewicht hat, und fährt damit fort, so lange noch bei einem neuen Zusatz eine schäumende Reaction entsteht. Dann lässt man die Flüssigkeit erkalten und über-

ttigt sie mit Salzsäure. Sie erstarrt dadurch zu nem krystallinischen Brei von Gallussäure, woras Kochsalz und Salzsäure durch kaltes Wasser sgewaschen werden. Darauf löst man die Säure siedendem Wasser und lässt sie daraus anschien. Die krystallisirte Säure ist braun und ihre rbe lässt sich nicht mit Thierkohle wegnehn. Behandelt man sie aber mit gewöhnlichem piritus vini, so löst sich die Säure darin auf, ährend das Färbende zurückbleibt. Aus dem piritus erhält man durch Verdunsten die Säure st farblos, und durch Umkrystallisiren mit siendem Wasser dann völlig farblos.

Büchner hat eine grosse Anzahl von gallusuren Salzen untersucht und analysirt. Er hat abei gefunden, dass sich die Säure mit den meien Basen nach der empirischen Zusammensengsformel $C^7H^6O^5$ vereinigt, dass aber bei n Salzen von einigen Basen beim gelinden Eritzen von $2\dot{R}C^7H^6O^5$ ein Atom Wasser wegeht, in anderen Fällen von 1 At. Salz 2 At. Wasser. Die richtige Erklärung davon kann allerdings nicht eher gegeben werden, als bis die ationelle Zusammensetzung der Gallussäure richg bekannt geworden ist. Aber Büchner nimmt ach Liebig's Ansicht an, dass die bei $+100^0$ etrocknete Gallussäure $= C^7H^6O^5$ die rationelle Zusammensetzung $C^7H^2O^3 + 2\dot{H}$ hat und dass diese beiden Wasseratome basisch sind, die sich in gewissen Fällen austreiben lassen, ohne dass jedes davon durch eine Basis ersetzt wird. Dies ist eine Betrachtungsweise des Verhaltens, welche dafür eine nothdürftige Erklärung gibt, wenn

auch es scheinen will, als ob etwas Anderes zum Grunde liege.

Das *Kalisalz* wird nicht neutral erhalten, sondern es fängt an sich zu zersetzen, so bald die Säure einen gewissen Sättigungsgrad erreicht hat, indem es zuerst grün und dann braun wird. Ein saures Salz wird erhalten, wenn man die Säure in Alkohol auflöst und eine Lösung von Kali in Alkohol hineintropft, wodurch das Salz in weissen Flocken niederfällt. Man kann das Kali hinzusetzen, bis sich in der Oberfläche grüne Streifen zeigen, die nicht beim Umrühren verschwinden. Dann wird das Salz auf ein Filtrum genommen, mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Das Salz besteht aus $\dot{K} + 3C^7H^6O^3$, und es enthält ausserdem kein Wasser. Es löst sich leicht in Wasser, aber die Lösung färbt sich bald schwach braun und Alkohol scheidet es in braunen Krystallen daraus wieder ab. Setzt man selbst sehr wenig Kalihydrat hinzu, so wird die Lösung grün, und nach einer Weile scheidet Alkohol daraus eine braune schmierige Masse ab.

Das *Natronsalz* wird auf dieselbe Weise, wie das vorhergehende Salz, erhalten, aber es enthält 1 Atom Gallussäure weniger und ausserdem 5 At. Krystallwasser $= \dot{Na} + 2C^7H^6O^5 \cdot 5\dot{H}$. Es ist körnig, krystallinisch, und setzt sich aus einer in lauwarmem Wasser gesättigten Lösung beim Erkalten in spitzigen Blättern leicht wieder ab. Alkohol fällt es aus dieser Lösung in gelben Blättern aus, welche wie Musivgold aussehen, aber das Pulver davon ist weiss. Bei $+ 100^0$ verliert

dieses Salz 6 At. oder 22 Proc. Wasser, worauf $\dot{N}aC^7H^6O^5 + C^7H^4O^4$ zurückbleibt.

Ammoniumoxydsalz. Wird in eine Lösung der Gallussäure in wasserfreiem Alkohol trocknes Ammoniakgas eingeleitet, so schlägt sich im Anfange nichts nieder. Aber sobald die Säure anfängt gesättigt zu werden, setzt sich ein weisses leichtes Krystallmehl in reichlicher Menge daraus ab. Nachdem dieses durch Waschen mit Alkohol von überschüssigem Ammoniak befreit und im luftleeren Raume getrocknet ist, besteht es aus $\dot{A}mC^7H^6O^5 + \dot{H}C^7H^6O^5$. Löst man es in der möglichst geringsten Quantität siedenden Wassers auf, so schiesst es daraus beim Erkalten in unregelmässigen, aber schon braun gefärbten Krystallen an. Ein Ueberschuss von Ammoniak zerstört es noch rascher.

Barytsalz. Eine Lösung von essigsaurer Baryterde kann nach der Vermischung mit Gallussäure eingekocht werden, ohne dass die Essigsäure ausgetrieben und gallussaure Baryterde gebildet wird. Vermischt man eine Lösung von dem Natronsalz mit einer Lösung von Chlorbarium, so entsteht kein Niederschlag. Tropft man aber eine Lösung von Gallussäure entweder in eine mit Ammoniak vermischte Lösung von Chlorbarium oder in Barytwasser, so erhält man einen reichlichen weissen Niederschlag, der ein neutrales Salz sein dürfte, aber er verändert sich durch den Zutritt der Luft beim Waschen so, dass er allmälig durch und durch dunkelblau wird. Ein beständigeres Salz mit einem Ueberschuss an Säure entsteht, wenn man kohlensaure Baryterde zu einer

siedenden Lösung der Gallussäure setzt, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt. Das Barytsalz löst sich in der Flüssigkeit auf, aber ein Theil bleibt unaufgelöst, der sich jedoch in einer grösseren Quantität siedenden Wassers nach einigen Minuten langem Kochen auflöst, worauf die siedend filtrirte Flüssigkeit so rasch wie möglich verdunstet wird. Das Barytsalz setzt sich dabei an der Oberfläche in Schuppen ab, welche zu Boden sinken und allmälig durch neue ersetzt werden. Durch Abkühlen der Flüssigkeit setzt sich nichts ab, und durch eine langsamere Verdunstung erhält man das Salz braun. Man kann das Einkochen fortsetzen, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrig ist. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen, um freie Gallussäure, welche sich aus der Lösung mit abgesetzt haben kann, zu entfernen. Unter einem Mikroscope zeigte es sich aus sechsseitigen Blättern bestehend. Es ist nach der Formel $\dot{B}a C^7H^6O^5 + \dot{H} C^7H^6O^5 + \dot{H}$ zusammengesetzt, und verliert von diesem Krystallwasser nichts bei + 100°. Beim Trocknen bekommt es leicht einen Stich ins Braune. Es ist schwerlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Bei einer Verdunstung im luftleeren Raume effloreseirt es an den Rändern der Flüssigkeit.

Das *Strontiansalz* verhält sich in allen Beziehungen wie die eben angeführten Salze der Baryterde, aber es krystallisirt schwieriger während der siedenden Verdunstung. Es setzt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine Kruste von feinen Nadeln ab, welche sich in der Luft recht gut erhält und welche aus $\dot{S}r C^7H^6O^5 + \dot{H} C^7H^6O^5$

$+ 2\dot{H}$ besteht. Die Krystallwasseratome werden nicht bei $+ 100^0$ ausgetrieben.

Das *Kalksalz* zeigt ähnliche Verhältnisse wie die Barytsalze. Das saure Salz krystallisirt beim Verdunsten in Nadeln und ist $= \dot{C}a\, C^7 H^6 O^5 + C^7 H^6 O^5 + \dot{H}$.

Talkerdesalze. Je weniger stark die alkalischen Basen, desto mehr lassen sie sich völlig durch Gallussäure sättigen, ohne dass ihre Bestandtheile umgesetzt werden. Mit der Talkerde kann daher ein *neutrales Salz* erhalten werden, welches $\dot{M}g\, C^7 H^6 O^5 + \dot{H}$ ist. Es bildet sich, wenn man eine starke und siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer ebenfalls siedenden und fast gesättigten Lösung von Gallussäure vermischt und das Gemische siedend verdunstet. Die Gallussäure treibt die Essigsäure aus und schlägt sich mit der Talkerde nieder, wodurch sich die Masse in einen weissen Brei verwandelt, den man mit luftleerem siedendem Wasser verdünnt, und den Niederschlag auf ein Filtrum nimmt. Er wird dann mit siedendem Wasser gewaschen, ausgepresst und getrocknet. So erhalten bildet dieses Salz ein feines weisses Pulver.

Aber die Talkerde bildet auch *basische Salze.* Digerirt man eine Lösung der Gallussäure mit Talkerdehydrat so schlägt sich die Säure so vollständig nieder, dass kaum eine Spur davon in der Flüssigkeit zurückbleibt. Durch Vermischen einer siedenden Lösung der Gallussäure mit Magnesia alba, so lange man dabei noch ein Aufbrausen bemerkt, erhält man einen weissen, schweren, körnigen Niederschlag, der sich nicht in sie-

dender Gallussäure auflöst, dadurch aber allmäli
in den neutralen Zustand übergeht. Büchne
hat mehrere von diesen basischen Niederschläge
analysirt, und fand darin 1 At. Talkerdehydra
verbunden mit 2, 3 und 6 At. neutraler gallu
saurer Talkerde. Es ist also klar, dass sie nich
von eben so vielen basischen Salzen ausgemach
werden, sondern Gemenge von einem basische
Salze mit dem neutralen gewesen sind, vielleic
auch eine chemische Verbindung von neutrale
und basischem Salze enthalten haben, gemeng
mit dem neutralen. Sie waren alle weiss un
pulverförmig und erlitten durch den Ueberschu
an Talkerde die gewöhnliche Zersetzung der ga
lussauren Salze in der Luft.

Durch Kochen dieser Salze mit einer Lösun
von Gallussäure im Ueberschuss bildete sich in de
Lösung ein saures Talkerdesalz, welches Büc
ner aus der Lösung durch Alkohol abzuscheide
versuchte, aber der dadurch sich bildende Ni
derschlag war neutrales Salz, was auf diese Wei
bereitet 2 At. Krystallwasser enthielt.

Thonerdesalze. Büchner fällte eine Lösun
von Alaun mit Bleizucker und schied aus der fi
trirten Flüssigkeit den Ueberschuss an Bleiox
durch Schwefelwasserstoff ab. Diese Lösung wurd
dann mit einem gleichen Volum von einer in de
Wärme gesättigten Lösung der Gallussäure ve
mischt und in eine Temperatur von +40° bis 45
gestellt, wobei sie sich allmälig trübte und sich i
einen Brei von einem weissen, voluminösen Ni
derschlag verwandelte, der nach dem Auswasche
und Trocknen über Schwefelsäure ein leichte
weisses Pulver war, zusammengesetzt nach der

-rmel $4\ddot{\bar{A}}l\bar{G}^5 + \dot{H}\bar{G} + 7\dot{H}$, worin $\bar{G} = C^7H^6O^5$. -er Wassergehalt lässt sich in der Wärme allmä- daraus verflüchtigen, aber es war bei + 100° -ch Wasser darin zurück, dessen Quantität sich -ngsam fortwährend verminderte.

Die Gallussäure vereinigt sich mit dem Thon- -dehydrat zu einem basischen Salze. Noch feuch- Thonerdehydrat fällt, wenn man es mit einer -sung der Gallussäure digerirt, die Säure völlig -s, ohne dass sich das Ansehen des Hydrats -ändert. Das vorhin angeführte saure Salz wird -rch Auskochen mit Wasser basisch. Aber es -t nicht weiter untersucht worden.

Das *Manganoxydulsalz* wird auf dieselbe Weise, -ie das Talkerdesalz, neutral erhalten, aber es -rbt sich beim Auswaschen und Trocknen in -lge der höheren Oxydation des Oxyduls braun. -üchner gibt für dieses Salz die Formel $\dot{M}nC^7H^6O^5 + \dot{M}n\dot{H} + 3\dot{H}$. Aber es ist alle -Veranlassung vorhanden zu vermuthen, dass die- -ser Ueberschuss an Base davon herrührt, dass -s Oxydul, welches beim Waschen in Oxyd- -xydul überging, seine Gallussäure verloren hat.

Das *Kobaltoxydsalz* wird auf ähnliche Weise -rhalten, wie das Mangansalz. Es ist carmoisin- -roth und besteht aus $\dot{C}oC^7H^6O^5 + 2\dot{H}$. Bei + 100° wird es braun, aber diese Veränderung -wurde nicht weiter untersucht. Kocht man Ko- -baltoxydhydrat mit einer Lösung der Gallussäure im Ueberschuss, so wird das Hydrat dunkel braun- -roth und es ist dann ein basisches Salz, welches aus $3\dot{C}oC^7H^6O^5 + \dot{C}o^2\dot{H}$ besteht. Ist das Hy-

drat im Ueberschuss vorhanden, so wird die Säu
ganz aus der Lösung abgeschieden.

Das *Nickelsalz* wird auf dieselbe Weise, wi
das Kobaltsalz erhalten. Es ist ein hellgrün
Pulver, welches nicht analysirt worden ist. Durc
Behandeln einer Lösung der Gallussäure im Uebe
schuss mit frisch bereitetem und noch feucht
Nickeloxydhydrat erhält man ein basisches Sa
$= 3\dot{N}i\,C^7H^6O^5 + \dot{N}i\,\dot{H}$, welches nach dem Troc
nen ein dunkelgrünes schweres Pulver ist.

Das *Zinkoxydsalz* schlägt sich aus Auflösun
gen von Zinkoxydsalzen mit weisser Farbe ni
der, sowohl durch Gallussäure als auch durc
gallussaures Alkali. Fällt man essigsaures Zink
oxyd unvollständig durch Gallussäure aus un
lässt man den Niederschlag eine Weile in de
Flüssigkeit liegen, so nimmt er eine krystallini
sche Beschaffenheit an. Erhitzt man ihn nac
dem Waschen und Trocknen bis zu + 100°, s
bekommt er einen Stich ins Graue, und er be
steht dann aus $2\dot{Z}n + C^7H^4O^4$. Aus einer Lö
sung desselben in warmer Salzsäure schiesst un
veränderte Gallussäure an.

Zinkoxydsalz. Aus einer mit Ammoniak neu
tralisirten Lösung von Zinn in Salzsäure fäll
Gallussäure ein feines, weisses, krystallinische
Pulver. Aus einer sauren Lösung wird nicht
dadurch niedergeschlagen. Nach dem Auswa
schen und Trocknen in der Luft ist diese Ver
bindung ein weisses Pulver, welches nichts be
+ 100° verliert. Es besteht aus $2\dot{S}n + C^7H^2O^3$.
Durch Behandeln mit Salzsäure gibt es wieder
hergestellte Gallussäure.

Bleioxydsalz. Wird eine warme Lösung der Gallussäure mit einer warmen Lösung von Bleizucker vermischt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher, wie wir aus Pelouze's Versuchen wissen, das neutrale Salz ist $\dot{P}bC^7H^6O^5$. Bleibt dieser Niederschlag in der Flüssigkeit liegen, so verändert er seine Beschaffenheit, indem er in ein graues, glänzendes, krystallinisches Pulver übergeht, welches aus $\dot{P}bC^7H^6O^5 + \dot{P}bC^8H^4O^4$ besteht. Durch Erhitzen bis zu $+ 100^0$ und $+ 150^0$ geht noch 1 At. Wasser aus dieser Verbindung weg, so dass der ganze Rückstand in $\dot{P}bC^7H^4O^4$ verwandelt wird.

Fällt man eine siedende Lösung von Bleizucker mit Gallussäure, aber so, dass Bleisalz in der Lösung unzersetzt übrig bleibt, so bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag, der durch fortgesetztes Kochen gelb und krystallinisch wird, und welcher dann aus $2\dot{P}b + C^7H^2O^3$ besteht.

Antimonoxydsalz. Durch Vermischen einer Lösung von Gallussäure oder eines gallussauren Alkali's mit einer Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali entsteht ein weisser, wenig krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen bei $+ 100^0$ nichts an Gewicht verliert. Er besteht aus $\ddot{S}b\bar{G}^2 + (\ddot{S}b + 3C^7H^4O^4)$, d. h. 1 At. von einem basischen gallussauren Bleioxyd und 1 At. neutralem Salz mit der Säure $C^7H^4O^4$. Salzsäure stellt daraus die Gallussäure vollkommen wieder her.

Diese Verbindungen, in welchen die Gallussäure Wasser verloren hat und von $C^7H^6O^5$ in $C^7H^4O^4$ oder in $C^7H^2O^3$ übergegangen ist, sind

sind sehr merkwürdig. Dass das weggegangene Wasser nicht als entferntes Krystallwasser betrachtet werden darf, ungeachtet es völlig von der Säure wieder aufgenommen wird, wenn man sie in Freiheit setzt, zeigt sich nämlich deutlich daraus, dass dies bei den etwas stärkeren Basen seltener stattfindet, und dadurch, dass in der einen Hälfte des Salzes die Säure $= C^7 H^6 O^5$ und in der anderen $= C^7 H^4 O^4$ sein kann, so dass also eine Art Doppelsalz gebildet wird. Es findet hier deutlich etwas von derselben Art statt, wie bei den Verwandlungen der Citronensäure und Weinsäure.

Am wahrscheinlichsten ist allerdings die Erklärung, dass die bei + 100° getrocknete Gallussäure, wie die meisten Säuren unter ähnlichen Umständen, 1 At. basisches Wasser enthalten und $C^7 H^4 O^4 + \dot{H}$ ist, wobei die Verbindungen, welche die Säure im Zustande von $C^7 H^6 O^5$ zu enthalten scheinen, nichts anderes als Verbindungen mit Wasser sind. Aber die Verbindung $C^7 H^2 O^3$ ist dann jedenfalls etwas Anderes, als die Säure, die in den gallussauren Salzen enthalten ist.

Durch Versuche, um diese letzteren Salze in wasserfreiem Alkohol auf eine solche Weise zu zersetzen, dass die Säure sich nicht wieder mit Wasser vereinigen kann, dürfte es in Zukunft wohl möglich werden, diese Verhältnisse zu erforschen, wozu ausserdem Büchner's schöne Versuche eine gute Anleitung geben.

Verwandlungen der Gallussäure.

Ich habe im Vorhergehenden angeführt, dass neutrale gallussaure Baryterde in der Luft dunkelblau wird. Dasselbe findet mit Strontianerde und Kalkerde statt. Diese Veränderung besteht

in der Bildung einer neuen Säure, welche Wackenroder schon vor langer Zeit entdeckt hat, und von welcher dieser zeigte, dass sie im isolirten Zustande roth ist. Büchner hat sie jetzt näher untersucht und ausserdem die zersetzende Einwirkung der Alkalien auf Gallussäure noch weiter verfolgt, indem er sie mit starkem kaustischen Kali im Ueberschuss einige Stunden lang kochte und dabei das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzte. Es blieb dann zuletzt eine Verbindung von Kali mit einer schwarzen oder schwarzbraunen Säure zurück, die mit Salzsäure ausgefällt werden kann. Diese Säure gehört in die Klasse der Huminsäuren. Büchner nennt sie *Tannomelansäure*; aber dieser Namen dürfte nicht anzunehmen sein. Die Ableitung von einem französischen und einem griechischen Worte ist nicht gut und es liegt so nahe, sie *Gerbhuminsäure* zu nennen. Büchner fällte eine Lösung von dem Kalisalze dieser Säure mit Bleizucker und analysirte den ausgewaschenen und bei + 100° getrockneten Niederschlag, wobei er ihn zusammengesetzt fand aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	22,804	14	22,846
Wasserstoff	1,387	10	1,356
Sauerstoff	15,662	7	15,206
Bleioxyd	60,147	2	60,592

$= \dot{P}b^{2}C^{14}H^{10}O^{7}$. Büchner berechnet seine Analyse nach den alten Atomgewichten und mit der Annahme von 8 At. Wasserstoff, wodurch sein Berechnungs-Resultat von dem gefundenen mehr abweicht, als bei richtigerer Rechnung stattfindet. Aus 3 At. Gallussäure kann diese Säure auf

die Weise entstanden sein, dass sie 7 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff und 8 At. Sauerstoff verloren haben. Um dabei Kohlensäure und Wasser zu bilden, ist es erforderlich, dass noch 10 At. Sauerstoff aus der Luft genommen werden.

Ellagsäure. Unsere Kenntniss von der Ellagsäure hat einen bedeutenden Zuwachs durch eine Arbeit von Wöhler und Merklein [1]) erhalten. Sie hatten eine Untersuchung derjenigen Bezoare unternommen, welche keine Lithofellinsäure enthalten, und welche sich von diesen durch ihren erdigen Bruch und durch ihre Unschmelzbarkeit unterscheiden. Sie fanden darin eine schwache und in Wasser unlösliche, pulverförmige Säure, welche gleichzeitig von Lipowitz beobachtet und von diesem *Bezoarsäure* genannt wurde, die sie aber bald als Ellagsäure erkannten, was auch schon vor ihnen von Taylor durch Versuche gezeigt worden war. Die Bezoare sind Darmsteine von Thieren, welche in das Geschlecht der Pecora gehören. Wahrscheinlich ist diese Art der Bezoare dadurch entstanden, dass die Thiere gerbsäurehaltige Pflanzenstoffe verzehrten, aus denen sie in ihren Gedärmen gebildet wurden und welche Ansammlungen veranlassten, welche lange Zeit zurückblieben, an Umfang zunahmen, und dann erhärteten, ehe sie mit dem Koth ausgeleert wurden [2]).

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 129.

2) Nach Taylor (Phil. Mag. XXVIII, 45) rühren die meisten von einer wilden Ziege her, welche in Persien lebt, wo sie *Pasen* genannt wird, und wo man wegen der Bezoare auf sie Jagd macht. Diese werden *Pasahr* genannt, wovon wahrscheinlich durch Verdrehung des Worts der Name

Die Ellagsäure macht in diesen Darmsteinen den hauptsächlichsten Bestandtheil aus, etwas gefärbt durch die Bestandtheile der Galle des Thiers [1]). Gewöhnlich hat die Säure angefangen, sich um ein Rindenstück anzusammeln, welches als Kern diente und welches sich dann ungefähr im Mittelpunkte des Steins findet. Beim Erhitzen verhält sich die Masse des Steins, ohne zu schmelzen und zu erweichen. Aber man sieht die verkohlende Oberfläche sich mit einer glänzenden gelben Sublimation von Ellagsäure bedecken, worauf das Ganze allmälig verbrennt mit Zurücklassung einer nur sehr geringen Quantität von Asche. Es ist zu bedauern, dass diese Bezoare im Allgemeinen so selten sind, dass man auf sie keine eigentliche Gewinnung der Ellagsäure gründen kann [2]). Kann man sie anwenden, so wird die Ellagsäure nach Wöhler und Merklein auf folgende Weise erhalten:

Der Stein wird zerschlagen und nach der Ent-

Bezoar entstanden ist. Ellagsäurehaltige Bezoare sollen auch von einem Affen, Babianum cynocephalum, erhalten und diese höher als die von der Ziege geschätzt werden.

1) Wöhler und Merklein schlagen daher vor, den Namen Ellagsäure gegen den von *Bezoarsäure* zu vertauschen. Ich glaubte nicht, auf diesen Vorschlag eingehen zu müssen. Der Name Ellagsäure, gebildet durch Umkehrung des Worts Gallae, des lateinischen Namens für Galläpfel, ist kurz und nicht irre führend. Der Name Bezoarsäure kann es aber dadurch werden, dass eine andere Art Bezoare eine andere Säure enthalten.

2) Nach einer späteren brieflichen Mittheilung von Wöhler kann man die Ellagsäure viel vortheilhafter aus dem Rückstande erhalten, der bei der Reinigung der nach Scheele's Methode abgesetzten Gallussäure unaufgelöst bleibt.

fernung des Kerns zu einem feinen Pulver gerieben. Dieses Pulver wird mit einer mässig starken Lauge von Kalihydrat übergossen, in eine Flasche, welche davon angefüllt wird, so dass nach dem Verschliessen wenig oder keine Luft darin bleibt. Die Quantität des Kali's muss so getroffen werden, dass kein grosser Ueberschuss davon bleibt, nachdem sich die Ellagsäure darin aufgelöst hat, weil dieser Ueberschuss eine Zerstörung der aufgelösten Ellagsäure veranlasst, sobald die Flüssigkeit von der Luft berührt wird. Inzwischen muss immer ein gewisser Ueberschuss vorhanden sein, indem sonst das neutrale ellagsaure Kali ungelöst bleibt und dann nicht frei von den fremden unlöslichen Stoffen erhalten werden kann.

Von der Anwendung eines nicht grösseren Ueberschusses von Kalilauge, als eben zur Lösung der Säure erforderlich ist, hängt viel ab, wenn man nicht zu viel von der aufgelösten Säure verlieren will, ehe sie abgeschieden worden ist, so dass es fast besser ist, einen kleinen Theil von der Ellagsäure unaufgelöst zu lassen. Die Flasche wird fortwährend geschüttelt und je rascher die Lösung stattfindet, desto besser. Aber die Lösung darf nicht durch Wärme unterstützt werden, weil das Kali sonst zersetzend auf die Säure einwirkt. Nach erfolgter Lösung lässt man die Flüssigkeit in der Flasche sich klären und dann mittelst eines Hebers klar in eine mit Kohlensäuregas gefüllte Flasche abfliessen, in welche fortwährend ein rascher Strom von Kohlensäuregas eingeleitet wird, um den Zutritt der Luft zu verhüten. In dem Maasse, wie sich dann das Kali

it Kohlensäuregas sättigt, schlägt sich daraus
utrales ellagsaures Kali in Gestalt eines wei-
n Pulvers nieder. Was sich davon zuletzt nie-
schlägt, hat doch in Folge des Einflusses der
ft einen Stich ins Grüne. Das Salz wird auf
Filtrum genommen und mit wohl ausgekoch-
n und in einer verschlossenen Flasche erkalte-
i Wasser ausgewaschen. Die durchgegangene
üssigkeit enthält noch ellagsaures Kali in dem
hlensauren Kali aufgelöst. Sie wird mit Salz-
ure übersättigt und das dadurch Gefällte wie
Pulver von Bezoarsteinen behandelt. Das ge-
aschene Kalisalz wird in ausgekochtem und fast
ch siedendem Wasser aufgelöst. Die Lösung
kommt die Farbe von Galle, und es bleibt ein
lbes oder grünliches Pulver unaufgelöst, wel-
es wasserfreies ellagsaures Kali ist, welches
rch den Verlust seines Wassers schwerer löslich
worden ist. Es kann jedoch in einer grösse-
n Quantität heissen Wassers aufgelöst werden.
eim Erkalten der Lösung setzt sich das Salz
raus wieder ab, aber ziemlich langsam, d. h.
st im Laufe von ein Paar Tagen, in volumi-
ösen krystallinischen Massen, welche mit kal-
m Wasser gewaschen, ausgepresst und getrock-
et werden.

Aus dem nach diesem Verfahren bereiteten el-
lagsauren Kali wird dann die Säure auf die Weise
erhalten, dass man es in warmem Wasser auf-
löst und diese Lösung unter starkem Umrühren
in eine grössere Menge verdünnter Salzsäure ein-
giesst, als zur Sättigung des Kali's erforderlich
ist. Die dadurch ausgefällte Ellagsäure wird auf

ein Filtrum genommen, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

Sie ist ein blassgelbes Pulver, welches sich bei starker Vergrösserung aus durchsichtigen, glänzenden Prismen bestehend zeigt. Sie besitzt weder Geruch noch Geschmack, hat bei + 18° ein specif. Gewicht von 1,667, lässt sich nicht schmelzen, sondern sie verkohlt, wiewohl sie sich partiell in kleinen, glänzenden, schwefelgelben Krystallen sublimirt, die sich oben auf der verkohlten Masse ansetzen. In einem Strom von Kohlensäuregas kann man ein wenig mehr von der Säure sublimirt erhalten, aber der grösste Theil wird dabei immer zerstört. Sie ist in Wasser wenig löslich aber nicht völlig unlöslich. Von Alkohol wird sie in geringer Menge aufgelöst mit gelber Farbe, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Von Aether wird sie nicht aufgelöst und dadurch aus ihrer Lösung in Alkohol niedergeschlagen. Uebergiesst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sie sich zuerst tiefer gelb und dann löst sie sich unverändert mit gelber Farbe darin auf, wenn man sie damit gelinde erwärmt. Lässt man diese Lösung langsam Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, so schiesst die Ellagsäure daraus in langen, feinen, fast farblosen Prismen an. Durch Wasser wird sie pulverförmig daraus abgeschieden.

Die krystallisirte Säure enthält Krystallwasser, welches bei + 100° anfängt davon abzudunsten, und welches bei + 120° völlig davon weggegangen ist, wobei dann die Säure eine gelbere Farbe bekommt. Dieses Wasser beträgt 10⅔ Proc. und wird aus der Luft wieder aufgenommen, wenn

die Temperatur nicht bedeutend + 120° überstiegen hatte. War sie aber auf + 200° gestiegen, so hat die Säure das Vermögen verloren, das Wasser wieder aufzunehmen.

Die bei + 200° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,65	14	55,67
Wasserstoff	2,13	6	1,98
Sauerstoff	42,22	8	42,35

Das Kalisalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	44,56	14	44,44
Wasserstoff	1,27	4	1,05
Sauerstoff	29,54	7	29,58
Kali	24,63	1	24,93

$= \dot{K} + C^{14}H^{4}O^{7}$. Daraus folgt, dass die bei + 200° getrocknete Säure $\dot{H} + C^{14}H^{4}O^{7}$ ist, und dass die krystallisirte Säure 2 At. Krystallwasser enthält.

Die Ellagsäure ist eine sehr schwache Säure. Behandelt man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali, so nimmt sie daraus Alkali auf und lässt zweifach-kohlensaures Alkali in der Lösung zurück. Aus kohlensauren Erden kann sie keine Kohlensäure austreiben. Sie scheint sich mit Basen in mehreren Sättigungsgraden verbinden zu können, und sie gibt vorzugsweise Salze mit Ueberschuss an Säure. Diese Salze sind leicht daran zu erkennen, dass Ellagsäure ungelöst bleibt, wenn man sie mit einer stärkeren Säure behandelt.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}\overline{El}$, bildet nach dem Waschen

und Trocknen eine lockere, leichte, papierähnliche Masse, welche sich unter einem Mikroscope als ein Gewebe von feinen, langen, durchsichtigen, fächerähnlich zusammengefügten Prismen zeigt. Es ist blassgelb gefärbt, aber es nimmt leicht einen Stich ins Grüne an. In kaltem Wasser ist es wenig auflöslich, aber bedeutend mehr in warmem.

Die Lösung des reinen Salzes ist gelb, aber sie wird in der Luft grün. Das krystallisirte Salz enthält 2 At. Krystallwasser, die es leicht verliert, selbst beim Kochen mit Wasser. Durch Verlust des Krystallwassers wird es tiefer gelb.

Digerirt man es mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so nimmt es mehr Kali auf und man erhält ein tief citronengelbes Pulver, welches sich unter einem Mikroscope aus durchsichtigen Prismen bestehend zeigt. Es ist nach der Formel $2\dot{K}\overline{El} + \dot{K}\dot{H}$ zusammengesetzt. In der Luft wird es sogleich schwarzgrün. Von Wasser wird es leicht mit tief gelber Farbe aufgelöst, aber beim Zutritt der Luft wird es zerstört.

Das *Natronsalz* wird auf dieselbe Weise wie das Kalisalz erhalten. Es ist ein hochgelbes, krystallinisches Pulver. Löst man die Säure beim Ausschluss der Luft in einer siedenden Lösung von Natron auf, so schiesst daraus beim Erkalten ein Salz in schönen citronengelben Warzen an, die aus concentrischen Strahlen zusammengesetzt sind. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser und es schiesst daraus unverändert wieder an. Kommt aber die Luft damit in Berührung, so wird der grösste Theil davon zerstört. Selbst

das trockne Salz wird sogleich schwarzgrün in der Luft.

Das *Ammoniumoxydsalz*, $Am\overline{El}$, bleibt ungelöst, wenn man die Säure mit Ammoniak übergiesst. Durch Vermischung von Salmiak mit einer Lösung von ellagsaurem Kali schlägt sich ein hell olivengrünes Pulver nieder, ohne dass Ammoniak frei wird.

Die von Krystallwasser befreite Ellagsäure absorbirt, wenn man sie einem Strom von Ammoniakgas aussetzt, das Gas unter Entwickelung von Wärme, und man erhält ein lebhaft grüngelbes, saures Salz, welches aus $2\dot{A}m\overline{El} + \dot{H}\overline{El}$ besteht. Enthielt die Säure Krystallwasser, so wird dieses Wasser frei gemacht und dem Gewichte nach genau durch absorbirtes Ammoniakgas ersetzt, was der Bildung von $\dot{A}m\overline{El}$ entspricht.

Das *Barytsalz*. Lässt man Ellagsäure in überschüssigem Barytwasser liegen, so wird die Baryterde ausgefällt, bis sich ein basisches Salz gebildet hat, welches aus $\dot{B}a^3\overline{El}^2$ besteht. Es ist unlöslich, selbst in warmem Wasser, und wird in der Luft dunkel pistaziengrün.

Das *Kalksalz* zeigt dieselben Verhältnisse.

Bleioxydsalz. Aus einer Lösung von Bleizucker in Alkohol fällt eine Lösung der Ellagsäure in Alkohol ein gelbes, amorphes, basisches Salz, welches aus $\dot{P}b^2\overline{El}$ besteht, und welches in der Luft olivengrün wird.

Mit Eisenoxydsalzen bringt die Ellagsäure eine ähnliche schwarzblaue Verbindung hervor, wie Gerbsäure, indem ein Theil der Säure Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt. Uebergiesst man die

Ellagsäure mit einer Lösung von Eisenchlorid in Alkohol so verwandelt sie sich in eine aufgequollene dunkelblaue Masse, die wie Berlinerblau aussieht. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie schwarz. Salzsäure zersetzt sie mit Zurücklassung von Ellagsäure und die Flüssigkeit enthält dann ein Gemenge von Chlorür und Chlorid aufgelöst. Uebergiesst man die Ellagsäure mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so färbt sie sich allmälig grün, grüngrau und zuletzt schwarz. Beim gelinden Erwärmen löst sie sich dann in der Flüssigkeit zu einer blauschwarzen Masse, ähnlich der Tinte, woraus sich dann nichts wieder absetzt. Vermischt man sie mit schwefliger Säure, so gelatinirt sie nach einer Weile. Die schweflige Säure wirkt dann reducirend ein, so dass sich schwefelsaures Eisenoxyd bildet, die schwarze Farbe verschwindet, indem gelbliche, sehr krystallinische Ellagsäure abgeschieden wird.

Verwandlung der Ellagsäure durch Alkali. Glaucomelansäure.

Die Verwandlung der Ellagsäure unter dem Einfluss von überschüssigem Alkali ist ebenfalls von **Wöhler** und **Merklein** studirt worden. Eine Lösung der Ellagsäure in nicht zu starkem kaustischem Kali färbt sich, wenn man sie der Luft aussetzt, zuerst hellroth und dann blutroth, gleichwie von Gerbsäure. Darauf fängt sie an sich heller zu färben, während an der Oberfläche schwarze Krystalle gebildet werden, die allmälig zu Boden fallen. Zuletzt fängt auch ellagsaures Kali an, sich abzuscheiden, aber dann wird die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen, von denen niemals viel erhalten wird. Sie werden auf ein Filtrum genommen, zuerst mit einer

schwachen kaustischen Lauge gewaschen, um ellagsaures Kali zu entfernen, und darauf mit kaltem Wasser.

Dieses schwarze Krystallpulver ist eine Verbindung von Kali mit einer neuen Säure, welche wir *Glaucomelansäure* nennen. Unter einem Microscope zeigt es sich aus dünnen platten Prismen bestehend, welche durchsichtig sind und eine schwarzblaue Farbe haben. In kaltem Wasser ist dieses Salz wenig löslich, aber es bekommt dadurch doch eine, sich ins Schwarze ziehende Purpurfarbe. Von warmem Wasser wird es reichlich aufgelöst, aber die Farbe verschwindet und darauf setzt sich ellagsaures Kali aus der Flüssigkeit ab, welches jedoch eine grüngraue Farbe hat. Von der Luft wird die Säure in der Lösung zerstört, und die Farbe geht durch Grün in tief Gelb über. In Alkohol ist es unauflöslich. Bei der trocknen Destillation wird es verkohlt, ohne brenzliche Producte zu geben, indem ein mit Kohle gemengtes kohlensaures Kali zurückbleibt. In Dämpfen von salpetriger Säure wird es, gleichwie die Ellagsäure selbst, schön purpurroth, und zuletzt, wenn man das schwarze Salz mit Salzsäure erwärmt, so scheidet sich reine blassgelbe Ellagsäure ab.

Dieses Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,72	40,96	12	42,54
Wasserstoff	1,29	0,98	4	1,18
Sauerstoff	30,16	28,38	6	28,53
Kali	26,83	38,68	1	27,88,

woraus für die Säure die Formel $C^{12}H^{4}O^{6}$ folgt.

Inzwischen ist, wie W. und M. selbst bemerken, nicht einzusehen, wie diess mit der Verwandlung des Salzes durch Wärme in ellagsaures Kali so wie mit dem Umstande, dass Salzsäure daraus Ellagsäure abscheidet, welche 4 At. Sauerstoff weniger und 2 At. Kohlenstoff mehr enthält, in Einklang gebracht werden kann. Dies muss also durch neue Versuche erforscht werden, wozu jedoch bei dieser Untersuchung eine hinreichende Quantität Ellagsäure fehlte.

Das Salz ist ausserdem schwer hervorzubringen, indem seine Bereitung nicht immer glückt. Es ist dazu eine bestimmte Concentration der Flüssigkeit erforderlich, so dass sich das Salz in dem Augenblicke, wo es sich bildet, abscheidet. In Lösung wird es wieder zerstört.

Man erhält dasselbe Salz, aber in Flocken, wenn man ellagsaures Kali mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kali übergiesst. In diesem Zustande ist jedoch das neugebildete Salz so vergänglich, dass keine Versuche damit angestellt werden können.

Natron gibt ebenfalls ein ähnliches Salz, aber die Bildung desselben ist noch unsicherer.

Lässt man die Einwirkung der Luft auf ellagsaures Kali mit einem Ueberschuss an Kali noch länger fortdauern, so färbt sich die Flüssigkeit braun, die Ellagsäure verschwindet und an ihrer Stelle bilden sich Kohlensäure, Oxalsäure und eine andere schwarzbraune Säure. Uebersättigt man dann die schwarzbraune Flüssigkeit mit Essigsäure, so krystallisirt allmälig zweifach-oxalsaures Kali aus. Nachdem dieses stattgefunden hat, fällt Bleizucker das Bleioxydsalz der schwarz-

braunen Säure aus, woraus dann die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Sie unterscheidet sich von den Huminsäuren aus Gerbsäure und Gallussäure dadurch, dass sie sich in Wasser auflöst und dass sie nach dem Verdunsten eine schwarzbraune amorphe Masse gibt, welche sauer schmeckt und in der Luft zerfliesst.

Dieselbe Säure scheint sich auch zu bilden, wenn man Ellagsäure mit Jodsäure übergiesst. Dabei entwickelt sich Kohlensäuregas, indem Jod ausgefällt wird, während die Flüssigkeit eine braune in Wasser lösliche Säure enthält.

Digitalsäure.

Morin[1]) hat in der Digitalis purpurea eine neue Säure gefunden, welche er *Digitalsäure* nennt. Man bereitet aus den Blättern dieser Pflanze eine warme Infusion, verdunstet diese bis zur Extractdicke, vermischt dieses Extract mit 92 bis 94 procentigem Alkohol in kleinen Portionen nach einander, so lange der Alkohol noch etwas abscheidet. Dann lässt man die Flüssigkeit sich klären, giesst sie ab, destillirt den Alkohol daraus ab und lässt den Rückstand bis zur Consistenz eines steifen Extracts eintrocknen. Dieses Extract wird wiederholt mit Aether ausgekocht, so lange sich darin noch etwas auflöst. Der Aether zieht die Digitalsäure und einen eigenthümlichen bitteren Körper, das Digitalin aus. Man vermischt ihn mit Barythydrat oder auch mit Kalkhydrat und schüttelt damit gut um, bis die Aetherflüssigkeit eine alkalische Reaction bekommen hat. Das digitalsaure Salz bleibt dann ungelöst, aber das Digitalin aufgelöst. Das Salz wird mit Aether ge-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 294.

waschen und dann mit Schwefelsäure zersetzt, welche mit 2 bis 3 Theilen Wasser verdünnt ist und welche in dem Verhältnisse angewandt werden muss, dass nicht der ganze Barytgehalt dadurch gesättigt wird. Der Ueberschuss von dem Salze löst sich mit der Säure in der Flüssigkeit auf. Die Lösung wird abfiltrirt und das Ungelöste mit wasserfreiem und durch Auskochen von Luft befreitem Alkohol nachgewaschen. Den Alkohol, welcher hierbei abtropft, lässt man in die saure Flüssigkeit fallen, aus welcher er dann das aufgelöste Barytsalz abscheidet. Die Alkoholflüssigkeit wird filtrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet.

Die Digitalsäure gehört zu den Säuren, welche am raschesten durch Einwirkung der Luft zerstört werden. Sie färbt sich daher beim Erkalten braun und setzt dabei gelbe Krystalle ab, die man sammelt und auf Löschpapier abtropfen lässt, worauf man sie von Neuem in luftfreiem Alkohol auflöst und im luftleeren Raume verdunsten lässt, wobei sie dann farblos erhalten wird. Die Säure krystallisirt in Nadeln, hat einen eigenthümlichen Geruch, der noch stärker wird, wenn man sie erwärmt. Sie schmeckt rein sauer und röthet stark Lackmus. Sie ist nicht flüchtig, schmilzt leicht, färbt sich dabei aber dunkler, und wird zerstört, ohne dass sich Ammoniak unter den Producten befindet, worauf eine leicht verbrennliche Kohle zurückbleibt.

Die Säure löst sich leicht in Wasser, aber sie fängt dann bald an sich zu färben, was sowohl durch Licht als auch durch Wärme befördert wird. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst und in die-

ser Lösung erhält sie sich besser. Sie löst sich auch in Aether, aber weniger als in Alkohol.

Sie ist nicht analysirt worden.

Sie treibt Kohlensäure aus Alkalien, aber ihre Salze werden durch Einwirkung der Luft noch rascher als die Säure selbst zerstört. Sie müssen daher im luftleeren Raume oder in Wasserstoffgas verdunstet werden. Selbst das feste Salz wird in der Luft zerstört und braun gefärbt.

Das *Kalisalz* ist so leicht löslich, dass es schwierig krystallisirt erhalten wird. Das *Natronsalz* schiesst leichter und regelmässig an. Die Salze von *Baryt* und *Kalk* sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Das *Talkerdesalz* ist ebenfalls löslich. Das *Zinkoxydsalz* gibt beim Verdunsten zuerst eine durchsichtige, gummiähnliche Masse, welche nach einigen Tagen in ein Gewebe von Krystallen übergeht, welche weniger rasch, wie die vorhergehenden Salze, in der Luft gelb werden. Das *Eisenoxydsalz* schlägt sich durch doppelte Zersetzung weiss nieder. Das *Eisenoxydulsalz* scheint dagegen löslich zu sein, indem es sich nicht niederschlägt. Das *Bleioxydsalz* ist ein weisser, und das *Kupferoxydsalz* ein grüner Niederschlag. Das *Silberoxydsalz* ist ein weisser, in Salpetersäure auflöslicher Niederschlag.

Die Digitalsäure verändert sich, wie angeführt wurde, sowohl im freien als auch im gebundenen Zustande sehr rasch durch Einfluss der Luft. Sie färbt sich dabei braun und wird in eine huminartige Säure verwandelt, welche durch eine stärkere Säure ausgefällt werden kann. Die Säure löst sich nur unbedeutend in Wasser, aber sie

ist in Alkohol löslich, in Aether wenig löslich. Diese Säure entsteht aus der Digitalsäure schon dann, wenn man ihre Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, wobei wenig Digitalsäure unzerstört bleibt.

Tabackssäure. Vauquelin hatte gefunden, dass der Saft von Taback sauer reagirt, und er hielt die Säure darin für Aepfelsäure. Barral [1]) hat darin eine neue Säure gefunden, die er *Tabacksäure* nennt. Der Taback wird mit Wasser zerstossen, der Saft ausgepresst und bis zum Syrup verdunstet, woraus dann allmälig die Säure auskrystallisirt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Sie besteht aus $\dot{H}C^3H^2O^5$, gibt mit Kali und mit Ammoniumoxyd krystallisirende, und mit Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze. Sie bestehen aus $\dot{R} + C^3H^2O^5$. Ich werde darauf wieder zurückkommen, wenn mehr darüber bekannt sein wird.

Angelicasäure. Ich erwähnte im Jahresberichte 1844, S. 343, einer neuen Säure, welche von Buchner d. J. in der Wurzel von Angelica Archangelica entdeckt und Angelicasäure genannt worden war. Diese Säure ist nun der Gegenstand einer Untersuchung von Meyer und Zenner [2]) gewesen, welche gezeigt haben, dass der Theil von der Angelicasäure, welcher nicht krystallisirt, ein Gemenge von Valeriansäure und Essigsäure ist.

Sie kochten 50 Pfund zerschnittene Wurzeln mit Wasser und 3 bis 5 Pfund Kalkhydrat, filtrirten die Abkochung durch Leinwand und pressten den Rückstand aus. Die filtrirte Lösung war

1) L'Institut. Nr. 625. p. 251.
2) Ann. d. Chem. und Pharm. LV, 347.

braun. Sie wurde durch Verdunsten concentrirt, mit Schwefelsäure im schwachen Ueberschuss vermischt und destillirt. Dabei ging ein trübes Wasser über, worauf ein saures Oel schwamm, welches aromatisch und fenchelartig roch.

Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kali übersättigt und verdunstet, wobei der fenchelartige Geruch verschwand. Die Salzmasse wurde mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure vermischt, so dass diese ein wenig mehr betrug, als zur genauen Sättigung des Kali's erforderlich war, und dann destillirt. Dabei ging zuerst eine ..lige Säure über, gemengt mit einer Lösung von ..r Säure in Wasser, darauf kam die Angelicasäure, welches theils in dem Retortenhalse und theils in der Vorlage krystallisirte.

Ehe die Masse in der Retorte trocken wird, setzt man mehr Wasser hinzu und fährt mit der Destillation fort, was noch ein Mal wiederholt wird, um alle Angelicasäure, welche die am wenigsten flüchtige Säure ist, überdestillirt zu bekommen.

Das auf dem Destillate schwimmende Oel war Valeriansäure, welche Angelicasäure aufgelöst enthielt, die bei — 15° bis — 20° daraus in Krystallen anschoss, von denen die Valeriansäure abgegossen wurde.

Die wasserhaltige Flüssigkeit mit den Krystallen wurde bis zu 0° oder einigen Graden darunter abgekühlt, wodurch die aufgelöste Angelicasäure auskrystallisirte. Die Mutterlauge davon war eine Lösung von Valeriansäure und Essigsäure in Wasser.

Um die Säuren darin mit Sicherheit zu erken-

nen, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, bis zur Trockne verdunstet und die Salzmasse mit Alkohol behandelt, welcher valeriansaure Baryterde auflöst und essigsaure Baryterde zurückliess. Die Säuren beider Salze wurden abgeschieden, untersucht und analysirt, so dass alle Unsicherheit über ihre Natur hinweggeräumt wurde.

Die krystallisirte Angelicasäure wurde in wenigem warmem Wasser wieder aufgelöst und daraus wieder krystallisirt, zuletzt bei 0°. Ein Paar Umkrystallisirungen waren hinreichend, um sie rein zu bekommen. 50 Pfund Wurzeln geben 2 bis 3 Unzen Angelicasäure.

Die Angelicasäure krystallisirt in grossen, farblosen, gestreiften Prismen, die wasserhaltige Säure ist ohne Krystallwasser. Sie hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen sauren stechenden Geschmack. Sie schmilzt bei + 45° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, glänzenden Masse. Ihr Siedepunkt ist + 190° und sie destillirt unverändert über. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem, so wie auch in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen.

Die wasserhaltige wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,672	10	50,046
Wasserstoff	8,057	16	7,981
Sauerstoff	32,281	4	31,973

Das Silbersalz der Angelicasäure wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	29,079	10	28,968
Wasserstoff	3,450	14	3,379
Sauerstoff	11,254	3	11,584
Silberoxyd	56,127	1	56,066

Daraus folgt für die Angelicasäure die Formel $C^{10}H^{14}O^{3} = \overline{Ang}$, und für die wasserhaltige Säure $\dot{H}\overline{Ang}$, welche 8,998 Procent Wasser enthält.

Angelicasaure Salze sind im Allgemeinen in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten verlieren sie einen Theil von der Säure, so dass sie einen Ueberschuss an Basis bekommen.

Das *Kalksalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und schiesst in glänzenden Blättern an, welche 2 At. oder 12,10 Proc. Krystallwasser enthalten.

Das *Bleioxydsalz* ist leicht löslich in Wasser, besonders wenn es die Säure in Ueberschuss enthält. Beim Verdunsten gibt es schöne, ausgebildete Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten. Ohne dass die Lösung die Säure im Ueberschuss enthält, wird das Salz beim Verdunsten basisch, und es schiesst dann in Schuppen an. Es schmilzt leicht zu einer halb durchsichtigen Masse, wobei sich viele Säure verflüchtigt. Wenn das Salz wasserfrei ist, so würde die davon abdestillirte Säure auch wasserfrei sein müssen, oder der Rückstand sich so verwandelt haben, dass das basische Wasser für die Säure sich gebildet hat. Darüber sind keine Versuche angestellt worden.

Das *Silberoxydsalz* wird durch Auflösen des Oxyds in der warmen Säure, welche jedoch dabei nicht gesättigt werden muss, erhalten. Beim Verdunsten erhält man das Salz in kleinen grau-

lich weissen Krystallen, welche kein Wasser enthalten. Es ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol auflöslich. Löst man das neutrale Salz in Wasser und verdunstet die Lösung, so geht dabei Säure weg und beim Erkalten schiesst ein basisches Salz in kleinen Blättern an.

Die Angelicasäure kommt in der Zusammensetzung am nächsten der Valeriansäure und Fettsäure. Alle 3 Säuren enthalten 10 At. Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff, aber die Angelicasäure enthält 14, die Fettsäure 16 und die Valeriansäure 18 At. Wasserstoff. Vielleicht enthalten sie alle einerlei Säure, und unterscheiden sich nur durch einen verschiedenen Wasserstoffgehalt in dem Paarling.

Eine andere Arbeit über die Angelicasäure ist von Reinsch und Hopff[1]) ausgeführt worden. Sie zeigt, zu wie verschiedenen Resultaten man kommen kann, wenn man beim Entwurf seines Operationsplans nicht in Klarheit ist.

Sumbulolsäure. Ich erwähnte im Jahresberichte 1845, S. 498, dass Reinsch aus der Sumbulwurzel welche wahrscheinlich der Gattung Angelica angehört, eine Säure ausgezogen und diese Sumbulolsäure genannt habe; ich sprach darüber die Vermuthung aus, dass sie Angelicasäure sein könne. Reinsch[2]) hat nun eine Vergleichung zwischen beiden Säuren angestellt und dabei gefunden, dass die Krystallform und das Verhalten zu den Salzbasen, mit welchen seine Versuche geschehen, ganz gleich sind, dass aber die Säure aus

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XI, 217.
2) Buchn. Repert. Z. R. XXXIX, 299.

der Sumbulwurzel durch Schwefelsäure blau wird, was nicht mit der Angelicasäure stattfindet. Auf diesen Umstand gründet er sein Beharren bei der Ansicht, dass sie eine eigenthümliche Säure sei, ohne dass Versuche angestellt worden zu sein scheinen, ob nicht ein fremder Körper der Säure aus der Sumbulwurzel anhänge und die Ursache dieser Reaction sei.

Zanon[1]) hat eine neue Säure aus Achillea Millefolium beschrieben, welche er *Achilläasäure* nennt. Man bereitet ein starkes Decoct aus allen Theilen der Planze, die Wurzel ausgenommen, verdunstet es bis zur Hälfte und fällt es dann mit einer Lösung von Bleizucker. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die grünbraune Flüssigkeit davon abfiltrirt. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff wird abgedunstet, und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt, welches im geringsten nöthigen Ueberschuss zugesetzt wird, um kohlensauren Kalk auszufällen. Die Lösung wird filtrirt und mit durch Salzsäure gereinigter und wohl ausgewaschener Thierkohle in hinreichender Menge behandelt, wodurch sie in 24 Stunden farblos und wasserklar wird. Sie wird dann wieder mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die saure Lösung im Wasserbade bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, die nicht ein specif. Gewicht von 1,015 überschreitet, weil die Säure darüber hinaus in der Wärme sonst gelb

Achilläasäure.

---

1) Memorie dell' Imp. R. Istituto veneto di Scienze, Lettre ed Arti. T. II.

werden würde. Man überlässt die Flüssigkeit dann der freiwilligen Verdunstung, wobei sie klare, farblose, vierseitige, prismatische Krystalle von Achilläasäure gibt. Sie hat keinen Geruch, aber einen scharfen sauren Geschmack, welcher die Zähne stumpf macht. Sie löst sich bei + 12°,5 in 2 Theilen Wasser. Die freie Säure fällt nicht eine Lösung von Bleizucker, aber sie bildet einen reichlichen Niederschlag in einer Lösung von Bleiessig. Mit den Alkalien bildet sie neutrale Salze, welche in Wasser leichtlöslich sind, salzig schmecken und in Alkohol weniger auflöslich sind. Die Säure ist nicht analysirt worden.

Das *Kalisalz* krystallisirt in äusserst feinen Nadeln, die sich nicht in der Luft verändern.

Das *Natronsalz* schiesst in rhombischen Krystallen, zuweilen auch in Verzweigungen an.

Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt nicht, sondern es trocknet in der Luft zu einer Salzmasse ein, welche in wasserfreiem Alkohol unauflöslich ist.

Das *Kalksalz* schiesst in regelmässigen Prismen oder Nadeln an, und ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol.

Das *Talkerdesalz* trocknet zu einer gelblichen, durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein.

Robiniasäure. Reinsch[1]) hat in der Wurzel von Robinia pseudacacia eine neue Säure gefunden, welche er *Robiniasäure* nennt. Man bereitet ein Decoct aus der zerschnittenen Wurzel und verdunstet dieses bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, worauf man es 24 Stunden lang an einem kalten

1) Buchn. Repert. Z. R. XXXIX, 198.

Orte in Ruhe stehen lässt, wobei dann ein Salz in rhomboëdrischen Krystallen daraus anschiesst, welche robiniasaures Ammoniumoxyd sind. Dieses Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, so dass es damit leicht abgewaschen werden kann. In siedendem Wasser ist es wieder auflöslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab. In der Mutterlauge bleibt $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{20}$ davon aufgelöst. Die Säure darin wird nicht durch Bleizucker gefällt, aber wohl durch Bleiessig und durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Aus dem Niederschlage mit dem letzteren Reagens, welcher aber nicht gut das Auswaschen verträgt, weil er sich allmälig auflöst, konnte die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die Flüssigkeit war dann sehr sauer und trocknete zu einem Syrup ein, der, mit wasserfreiem Alkohol übergossen, in Krystalle überging, welche in der Luft zerflossen. Reinsch hat eine ausführlichere Untersuchung derselben versprochen.

Lecanorsäure und Parellsäure.

Ich habe im Jahresberichte 1844, S. 491, angeführt, dass Schunk in verschiedenen Flechten, zu den Gattungen Lecanora, Variolaria u. s. w. gehörend, einen krystallinischen Körper gefunden hat, den er Lecanorin nennt, und einen anderen krystallisirenden sauren Körper. Im Jahresberichte 1845 führte ich ferner an, dass Rochleder und Heldt aus der Parmelia Prunastri denselben Körper erhalten und gefunden haben, dass er die Eigenschaften einer Säure besitzt, welche sie *Lecanorsäure* nennen. Schunk[1]) hat

1) Ann. der Ch. und Pharm. LIV, 257.

seine Untersuchungen darüber wiederholt und den Namen *Lecanorsäure* angenommen. Gleichzeitig hat er auch die Natur des anderen krystallisirten Körpers bestimmt und diesem den Namen *Parellsäure* gegeben, weil er sich zu diesen Versuchen vorzugsweise der Lecanora Parella bediente.

Lecanorsäure. Die Lecanorsäure wird aus der Lecanora Parella auf folgende Weise erhalten: Die Flechte wird getrocknet, zu Pulver zerstossen und dieses in einem Robiquet'schen Extractions-Apparate mit Aether ausgezogen, so lange sich darin noch etwas auflöst. Die Aetherlösungen werden abdestillirt, wobei sie einen grüngelben Rückstand geben, welcher Harz und Fett eingemengt enthält, die man mit kleinen Portionen Aether nach einander auszieht, bis der Rückstand fast farblos geworden ist. Dann kocht man mit Wasser die darin löslichen Stoffe aus, worauf die Lecanorsäure zurückbleibt, welche in siedendem Alkohol aufgelöst wird, aus dem sie in farblosen Krystallen anschiesst.

Die Lecanorsäure bildet feine, farblose, meistens sternförmig zusammengewachsene Nadeln, hat weder Geruch noch Geschmack, ist nicht flüchtig und wird bei der trocknen Destillation zersetzt, indem sie sich in Orcin verwandelt. Sie ist so wenig in Wasser auflöslich, dass sie von siedendem 2500 Theile bedarf, und das wenige, was sich darin auflöst, schiesst beim Erkalten in Krystallen wieder an. Bei 15°,5 bedarf sie zur Lösung 150 Theile 80procentigen Alkohols, aber in der Siedhitze gebraucht sie davon nur 15 Th. Von Aether gebraucht sie bei + 15°,5 etwa 80 Theile zur Lösung. Diese Lösungen röthen Lack-

muspapier. Kocht man sie längere Zeit mit Alkohol, so verwandelt sie sich in lecanorsaures Aethyloxyd (Pseuderythrin), welches dann aus der Lösung erhalten wird. Sie löst sich auch in siedender Essigsäure auf und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. Ihre durch wiederholte Analysen bestätigte Zusammensetzung ist $C^{18}H^{16}O^{8}$; aber die Säure, welche im luftleeren Raume oder unter + 100° getrocknet worden ist, besteht aus $C^{18}H^{18}O^{9}$, d. h. aus $\dot{H} + C^{16}H^{16}O^{8}$.

Die Lecanorsäure vereinigt sich mit Alkalien und Salzbasen zu Salzen, sie treibt Kohlensäure aus kohlensaurem Alkali. Aber diese Salze sind in fester Form noch unbekannt, weil sie sich in Lösung zersetzen, sowohl beim Erhitzen, wenn die Luft abgeschlossen ist, als auch beim freiwilligen Verdunsten, wenn die Luft Zutritt hat, indem sich die Masse roth und zuletzt rothbraun färbt.

Die lecanorsauren Alkalien sind sowohl in Wasser als auch in Alkohol auflöslich und sie können also nicht durch den letzteren ausgefällt werden. Sättigt man aber Barytwasser oder Kalkwasser mit Lecanorsäure, so kann das Salz dadurch ausgefällt werden, indem es sich dabei als ein gelbliches Magma abscheidet, was dann mit Alkohol gekocht werden kann, ohne dass es sich dadurch zersetzt. Aus der Lösung dieser Salze in Wasser wird die Säure durch Salzsäure in Gestalt einer Gallert abgeschieden. Tropft man in die Lösung der Säure in Alkohol aufgelöstes Eisenchlorid, so färbt sich die Säure tief purpurroth, und Wasser scheidet dann lecanorsaures Eisenoxyd mit einer hellen Purpurfarbe daraus ab. Vermischt

man eine Lösung von einem Eisenoxydsalze mit einem Ueberschuss von Lecanorsäure, so verhindert diese die Ausfällung des Eisenoxyds durch kaustisches Ammoniak; wird aber die Flüssigkeit dann gekocht, so entsteht ein dunkler Niederschlag. Die Lösung der Lecanorsäure in Alkohol wird nicht durch Bleizucker, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid gefällt, aber lecanorsaures Ammoniumoxyd gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag; jedoch wird dieses zu metallischem Silber reducirt, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, und lecanorsaures Kali reducirt Gold aus Goldchlorid beim Erhitzen.

Verwandlung der Lecanorsäure.

Die Lecanorsäure verwandelt sich mit der grössten Leichtigkeit in Orcin, und diese Verwandlung findet statt durch trockne Destillation, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Alkalien.

Orcin.

Die beste Methode, sie in dieses zu verwandeln, besteht darin, dass man die Säure mit Barythydrat kocht. Dabei bildet sich kohlensaurer Baryt und das Orcin wird mit ein wenig überschüssigem Baryt aufgelöst, welcher dann aus der Lösung durch Kohlensäuregas ausgefällt wird. Man braucht dazu nicht einmal eine völlig reine Säure anzuwenden, indem Fett und Blattgrün, welche darin enthalten sein können, unlösliche Verbindungen mit der Baryterde bilden. Das Orcin wird gewöhnlich gefärbt erhalten, und von dieser Farbe am besten dadurch befreit, dass man die Lösung mit frisch gefälltem Hydrat von Thonerde oder Eisenoxyd digerirt.

Schunk hat seine Analyse des Orcins wieder-

holt und er bedauert es, keine so sichere Resultate erhalten zu haben, um zwischen Dumas's Formel $C^{18}H^{24}O^{8}$ und der von ihm vorgezogenen $C^{16}H^{22}O^{7}$ entscheiden zu können. Seine Analysen gaben, (C = 75,12 und H = 12,48);

	Gefunden				At.	Berechn.
Kohlenstoff	58,115	58,040	58,106	58,643	16	58,941
Wasserstoff	6,944	7,192	5,909	7,565	22	6,732
Sauerstoff	34,941	34,768	35,985	33,792	7	34,327

Die Wasserstoffgehalte variiren in diesen Analysen gar zu sehr. Nach $C^{18}H^{24}O^{8}$, wird die procentische Zusammensetzung nahe dieselbe, oder C = 58,9, = 6,5 und O = 34,6.

Bekanntlich enthält das Orcin Krystallwasser, welches ausgetrieben werden kann, und man erhält das sublimirte Orcin mit einem geringeren Wassergehalte, aber niemals auf einem so bestimmten Punkte, dass Analysen von sublimirtem Orcin mit einander eben so übereinstimmende Resultate geben könnten, wie das krystallisirte. Man sieht wohl ein, dass der Wasserverlust 2 Atomen entspricht, so dass die wasserfreie Säure $C^{18}H^{20}O^{5}$ oder $C^{18}H^{20}O^{6}$ sein muss. Schunk versuchte dann, eine Verbindung des Orcins mit Bleioxyd hervorzubringen; indem er eine Orcinlösung mit Bleiessig vermischte, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, der aber, ehe er ausgewaschen war, schon roth wurde, so dass deshalb kein besonderer Werth auf die Analyse desselben gelegt werden kann, welche übrigens recht gut der Formel $5\dot{P}b + C^{16}H^{16}O^{4}$ entsprach, woraus dann wiederum folgen würde, dass das sublimirte Orcin noch 1 At. chemisch-gebundenen Wassers enthält. Dieser Gegenstand kann

also nicht als entschieden angesehen werden. Aber da die Erfahrung vorliegt, dass lecanorsaure Baryterde im Sieden kohlensauren Baryt und Orcin gibt, ohne dass man gefunden hat, dass die Bestandtheile der Säure die Bildung irgend eines anderen Körpers, als Orcin, veranlasst hätten, so kann schwerlich angenommen werden, dass das Orcin dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie die Lecanorsäure, enthalte, wodurch Schunks Formel eine vermehrte Wahrscheinlichkeit bekommt.

Das Orcin wird durch Salpetersäure zersetzt. Beim gelinden Erhitzen wird die Lösung roth, indem sich Stickoxydgas anfängt mit Heftigkeit zu entwickeln, während ein dunkelrother, harzähnlicher Körper abgeschieden wird, welcher in Alkohol, so wie auch in Alkali mit gelber oder brauner Farbe auflöslich ist, und welcher aus dem Alkohol durch Wasser und aus dem Alkali durch Säuren niedergeschlagen wird. Durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure verwandelt es sich in Oxalsäure. Die Mutterlauge ist gelb.

Chlororceid. Leitet man Chlorgas über Orcin, so schmilzt es, entwickelt Wärme und bringt Salzsäuregas hervor. Nachdem das Chlorgas eine Zeitlang darüber hinweggegangen ist, hört die Entwickelung von Wärme auf, und die Masse erstarrt krystallinisch. Die neue Verbindung ist chlorhaltig und ist von Schunk *Chlororceid* genannt worden. Sie schmilzt bei + 59° und erstarrt krystallinisch, ist geruchlos und hat nach einigem Kauen einen scharfen und kühlenden Geschmack. Auf Platinblech gibt sie einen stechenden Rauch und lässt einen leicht verbrennlichen Rückstand

zurück. Bei der trocknen Destillation gibt sie ein ölähnliches Product, worin sich Krystalle zeigen, indem eine braunrothe Masse zurückbleibt, wenn die Hitze nicht bis zum Sieden getrieben wurde. Chlororceid löst sich in siedendem Wasser auf und schiesst in weissen Nadeln daraus wieder an. Das Ungelöste schmilzt in dem siedenden Wasser und wird darin braun. In Alkohol ist es leicht löslich und schiesst daraus in sternförmig gruppirten Nadeln an. Seine Auflösungen röthen Lackmuspapier und das Chlororceid hat alle Eigenschaften einer Säure. Es gibt lösliche Salze mit Alkalien, welche sich im Sieden erhalten. Säuren fällen das Chlororceid unverändert wieder aus. Mit Baryterde gibt es ein unlösliches Salz, welches ausgefällt wird. Das Chlororceid fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, aber im Sieden wird Chlorsilber niedergeschlagen. Dagegen wird Goldchlorid dadurch im Sieden reducirt.

Das Chlororceid wird durch Salpetersäure zerstört, indem Chlor entwickelt wird. Es ist zu bedauern, dass dieser Körper nicht analysirt wurde, indem er dabei sicher zu einem Resultat in Betreff der Zusammensetzung des Orcins geführt haben würde, nämlich durch das Verhälniss zwischen Chlor und Kohlenstoff.

Das Orcin vereinigt sich nicht mit Jod.

Wegen der Unlöslichkeit der Parellsäure in Aether bleibt diese Säure in der mit Aether ausgezogenen Lecanora Parella zurück, woraus die Lecanorsäure erhalten wurde. Man kocht diesen Rückstand mit Alkohol, welcher dann die Säure in Krystallen absetzt. Parellsäure.

Hat man die Säuren gemengt erhalten, so

lassen sie sich leicht durch Barythydrat scheiden, indem parellsaurer Baryt unlöslich und lecanorsaurer Baryt auflöslich ist. Man kann das Gemenge auch mit Alkali kochen, wodurch die Lecanorsäure in Orcin verwandelt wird, und dann die Parellsäure durch Salzsäure ausfällen.

Die Parellsäure schiesst aus Alkohol in farblosen Nadeln an, welche denen der Lecanorsäure ähnlich sind, die aber länger als diese werden. Sie enthalten Krystallwasser. Die Säure ist geruchlos und schmeckt beim Kauen bitter. Sie ist nicht flüchtig und wird bei der trocknen Destillation zersetzt. Sie schmilzt zuerst, bläht sich auf und stösst Dämpfe aus, welche sich zu einem festen, zuweilen krystallinischen Fett condensiren, auf dem sich einige Nadeln ansetzen, deren Natur unbekannt ist. Auf einem offenen Metallblech verbrennt sie ohne Rückstand. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber etwas mehr im siedendem, woraus sie sich beim Erkalten in leichten Flocken wieder absetzt. Durch Verdunsten wird noch ein wenig mehr davon erhalten. Sie löst sich in Alkohol und in Aether auf. Die Lösungen in Wasser und Alkohol röthen Lackmuspapier und schmecken bitter. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sie sich in kurzen, regelmässigen, sehr glänzenden Krystallen ab. Die beim Erkalten angeschossenen längeren Nadeln enthalten 1 At. Krystallwasser; die bei der freiwilligen Verdunstung abgesetzten, kurzen, regelmässigeren Krystalle enthalten 2 Atome. Beide verlieren ihr Wasser völlig aber langsam bei + 100°. Die letzteren werden dabei undurchsichtig. Die zurückbleibende Parellsäure ist dann

wasserfrei und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,84	21	61,504
Sauerstoff	3,42	14	3,406
Wasserstoff	34,74	9	35,090

Die nadelförmigen Krystalle sind $\dot{H} + C^{21}H^{14}O^{9}$, und sie enthalten 6,54 Proc. Wasser. Die kurzen, regelmässigen Krystalle enthalten 2 At. oder 3 Proc. Wasser.

Die Analyse des Bleioxydsalzes, welches durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol aus einer Lösung der Parellsäure in Alkohol gefällt worden war, gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,86	21	39,15
Wasserstoff	2,73	16	2,13
Sauerstoff	25,69	10	24,41
Bleioxyd	33,72	1	34,01

$= \dot{Pb}C^{21}H^{14}O^{9} + \dot{H}$. Aber man könnte wohl eine bessere Uebereinstimmung des Resultats der Analyse und der Rechnung wünschen.

Die Parellsäure ist eine schwache Säure, aber sie treibt doch Kohlensäure aus Alkalien in der Wärme aus. Uebergiesst man sie mit einer Lösung von Kalihydrat, so quillt sie auf und dann löst sie sich auf. Aus der Lösung wird sie durch andere Säuren in Gestalt einer gallertartigen Masse abgeschieden. Ist die Flüssigkeit siedend, so fällt nichts nieder, sondern die Säure schiesst dann erst beim Erkalten daraus an. Aus parellsaurem Alkali fällt Chlorbarium parellsaure Baryterde.

Eine Lösung der Parellsäure in Alkohol fällt, wie wir gesehen haben, eine Lösung von Blei-

zucker in Alkohol mit weisser Farbe. In Bleiessi
veranlasst sie die Bildung einer basischen Ve
bindung. In einer Lösung von essigsaurem Ku-
pferoxyd in Alkohol gibt sie einen gelbgrüne
Niederschlag, aber sie fällt nicht salpetersaur
Silberoxyd, und kommt Ammoniak hinzu, so wir
Silber reducirt.

Verwandlungen der Parellsäure.

Durch Kochen mit fixem Alkali, Baryt od
Kalk im Ueberschuss verwandelt sich die Säur
so dass sie dann nicht mehr durch Säuren ausge
fällt wird. Aber nach einiger Zeit setzen sic
kleine glänzende Krystalle ab, welche eine an
dere Säure sind, deren Natur nicht weiter unte
sucht wurde, als dass sie in siedendem Wass
schmilzt, ehe sie sich darin auflöst, und dass d
Geschmolzene nicht krystallisirt, wenn es erstarrt
In Alkohol ist sie leicht löslich und krystallisi
daraus beim freiwilligen Verdunsten. Wird d
Kochen noch länger fortgesetzt, so färbt sich di
Flüssigkeit. Kocht man parellsauren Baryt m
überschüssigem Barythydrat, so schlägt sich ei
gefärbter kohlensaurer Baryt nieder, die Flüssi
keit ist dann gelb, und wird die Baryterde durc
verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, so liefert di
Flüssigkeit beim Verdunsten eine extractförmig
Säure.

Ammoniak wirkt nicht so auf die Parellsäur
es kann davon abgedunstet werden, so dass di
Säure frei zurückbleibt. Kocht man aber dies
damit, indem man das verdunstende Ammonia
dabei ersetzt, so findet eine ähnliche Verwand-
lung statt, so dass die Flüssigkeit zuletzt ein
braune Farbe bekommt.

Die Parellsäure erleidet auch durch anhalten-

..s Kochen mit Wasser ähnliche Veränderungen. ..lpetersäure verwandelt sie zuletzt in Oxalsäure.

Schnedermann und Knop[1]) haben den bit- ..ren Körper im Isländischen Moose, das Cetra.. untersucht, welchen sie wegen seiner, wie..ohl schwachen elektronegativen Eigenschaften *..etrarsäure* nennen. Sie haben dabei in der ..echte noch eine andere Säure entdeckt, welche ..s Lichesterinsäure nennen. Cetrarsäure.

Die Cetrarsäure wird auf folgende Weise be..itet: Die Flechte wird fein zerschnitten und ..it so viel starkem Alkohol übergossen, dass sie ..mit völlig bedeckt wird. Dieser Alkohol wird ..f jedes Pfund Flechte mit $\frac{1}{2}$ Loth kohlensaurem ..li vermischt. Das Ganze wird in einem Destil..tions-Apparate $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, um den ..ftwechsel zu verhindern und um keinen Alko..l zu verlieren. Die Masse wird siedend filtrirt ..d der Rückstand ausgepresst. Die erhaltene ..üssigkeit wird mit Salzsäure bis zur schwach ..uren Reaction versetzt und dann mit der 4 bis ..chen Menge Wassers verdünnt, wobei ein ..rker Niederschlag entsteht, welcher aus den ..iden angeführten Säuren besteht, so wie aus ei..m dritten, noch nicht studirten krystallisirbaren ..örper und aus dem Blattgrün der Flechte. Der ..ederschlag wird auf Leinwand gebracht und ..t Wasser gut ausgewaschen. Er ist im feuch.. Zustande grau, aber er wird beim Trocknen ..ünlich. Man kocht ihn mit seiner 8 bis 10fa..en Gewichtsmenge Spiritus von 0,92 bis 0,93 ..pecif. Gewicht, wodurch sich viel Lichesterin-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LV, 144.

säure, aber wenig oder keine Cetrarsäure, Flec tengrün und der krystallisirende Körper auflö Die Lösung wird siedend filtrirt und das Ung löste noch zwei Mal mit neuem Spiritus ausg kocht, oder so oft wiederholt, bis sich aus d erkaltenden Flüssigkeit nichts mehr absetzt.

Man kann die Lichesterinsäure auch dur Kochen mit Petroleum ausziehen, welches si dend abfiltrirt wird, und diese Abkochungen d mit müssen dann so oft wiederholt werden, b das Oel beim Erkalten nichts mehr absetzt.

Das Ungelöste besteht nun aus Cetrarsäur dem krystallisirbaren Körper und Flechtengrü Man behandelt es mit Aether, dem ein wen Campher hinzugesetzt worden ist oder auch m Rosmarinöl. Darin löst sich das Flechtengrü und der Rest von Lichesterinsäure, aber ausse dem auch ein wenig Cetrarsäure, die jedoch a schiesst, wenn ein Theil des Lösungsmittels a destillirt ist. Man setzt die Behandlung mit A ther und Campher in kleinen Portionen nach ei ander fort, bis sich dieses Lösungsmittel nic mehr färbt. Die dann zurückbleibende Cetra säure ist grau und wird in der kleinsten nöthig Menge siedenden starken Alkohols aufgelöst, d Lösung mit Thierkohle behandelt und sieden filtrirt. Beim Erkalten schiesst das Aufgelöst wieder an. Die Mutterlauge gibt nach partielle Abdestilliren noch ein wenig mehr davon. Da Auflösen in siedendem Alkohol und die Behan lung mit Kohle wird wiederholt, bis es beim An schiessen farblos erhalten wird. Das Product be steht nun aus Cetrarsäure und dem krystallisiren den Körper, welche dadurch getrennt werden,

lass man die Säure in einer Lösung von zwei- ach-kohlensaurem Kali auflöst und die Lösung ogleich in eine Flasche filtrirt, in welche vorher erdünnte Salzsäure eingegossen ist, wobei die ntwickelte Kohlensäure in der Flasche bleibt und ie Luft abhält. Nachdem alles hineingekommen t, setzt man die Salzsäure im geringen Ueber- chuss hinzu, wodurch die Cetrarsäure in weissen locken niedergeschlagen wird, die man mit Was- er gut auswäscht und nach dem Trocknen in der eringsten Quantität siedenden Alkohols auflöst, us dem dann die Säure beim Erkalten in farblo- n Nadeln anschiesst. Die Mutterlauge ist gelb nd gibt nach dem Verdunsten eine gefärbte Säure, elche schwierig farblos zu erhalten ist.

Beabsichtigt man bei der Bereitung der Ce- arsäure nicht auch reine Lichesterinsäure zu ge- innen, so kann der erste Niederschlag mit Salz- ure aus der Abkochung mit Alkohol und koh- saurem Kali sogleich mit einem Gemenge von osmarinöl und Alkohol gewaschen werden, wel- e sogleich Flechtengrün und Lichesterinsäure sziehen, während die beiden anderen Körper rückbleiben, die auf die vorhin angeführte Weise trennt werden. Man gewinnt dadurch mehr trarsäure, indem diese Säure so leicht und in merkenswerther Menge durch die vielen Um- chungen zerstört wird.

Die Cetrarsäure, so wie sie durch Salzsäure fällt wird, bildet einen weissen erdigen Kör- r. Durch Krystallisirung aus Alkohol erhält an sie in langen, feinen, weissen Nadeln, wel- he nach dem Trocknen ein glänzendes, blendend weisses Gewebe bilden. Sie schmeckt intensiv

und lange anhaltend bitter. Sie lässt sich nich schmelzen, ist nicht flüchtig, schwärzt sich scho viel früher als sie erweicht, bläht sich dann a und wird zerstört, ohne ammoniakalische Pr ducte. Wasser nimmt einen bitteren Geschma davon an, aber sie löst sich höchst unbedeuten darin auf. Siedender Alkohol löst sie um reichlicher, je stärker er ist, und der gröss Theil schiesst beim Erkalten daraus wieder a so dass nur sehr wenig in der Lösung zurüc bleibt. In Aether ist sie schwer löslich, in fe ten und flüchtigen Oelen unauflöslich. Sie en hält kein Wasser, was in der Wärme ausgetri ben werden kann.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,06	60,05	34	60,05
Wasserstoff	4,64	4,71	32	4,69
Sauerstoff	35,30	35,24	15	35,26

Das bei + 100° getrocknete Bleisalz wur zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	36,31	34	36,27
Wasserstoff	2,78	32	2,83
Sauerstoff	21,23	15	21,30
Bleioxyd	39,68	2	39,60

Die empirische Zusammensetzung der Cetra säure ist also $= C^{34}H^{32}O^{15}$. Dass sie hinsicht lich ihrer rationellen eine Verbindung von mehre ren Körpern sein müsse, ist aus der grosse Anzahl von Sauerstoffatomen klar einzusehen.

Die Cetrarsäure treibt Kohlensäure aus Alk lien und bildet damit gelbgefärbte Salze, auflös-

ch sowohl in Wasser als auch in Alkohol und n einem unerträglich bitteren Geschmack. Die ure wird durch stärkere Säuren farblos wieder raus abgeschieden. Sie hat Neigung, Salze mit em Ueberschuss an Säure zu bilden. Versicht man cetrarsaures Kali mit weniger Salzure, als zur Sättigung des ganzen Kali's erfordlich ist, so schlägt sich ein gelatinöses saures z nieder, welches schwierig auszuwaschen ist, lches aber getrocknet werden kann, ohne dass sich in der Luft verändert. Es ist wenig lösh in siedendem Alkohol. Die neutralen Salze tragen nicht die Berührung mit der Luft, so e auch nicht die Verdunstung ihrer Lösung, dern sie färben sich braun, indem der bittere schmack verloren geht. Das einzige Salz, weles unzerstört erhalten werden kann, ist

Cetrarsaures Ammoniumoxyd. Es wird gebildet, wenn man die Cetrarsäure in einem Ges, woraus vorher die Luft durch Wasserstoffs ausgetrieben ist, einem Strom von getrocknen, luftfreien Ammoniakgas aussetzt. Das Gas rd unter Entwickelung von Wärme absorbirt, e Säure quillt auf und bildet ein pulverförmis gelbes Salz. Dabei vereinigt sich 1 Atom ure mit 2 Aequivalenten Ammoniak. Ein geiger Ueberschuss von condensirtem Ammoniak t im luftleeren Raume über Salzsäure davon g. Ist die Säure wasserfrei, so ist dies ein moniaksalz; im entgegengesetzten Falle weist s aus, dass die Säure 2 At. basisches Wasser thält, welches sich dann in der Eigenschaft n Krystallwasser in dem Bleisalze befunden hat. löst sich leicht und mit gelber Farbe in Was-

ser zu einer gelben neutralen Flüssigkeit. Wird die Cetrarsäure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak in luftfreiem Wasser durchfeuchtet, dann unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht, und die Luft mit gehöriger Vorsicht ausgepumpt, so bleibt zuletzt dasselbe Salz gelb und pulverförmig zurück.

Das *Bleioxydsalz* schlägt sich gelb und pulverförmig nieder, wenn man die Auflösung des vorhergehenden Salzes in Wasser mit Bleizucker vermischt. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser. Aus einer Lösung von Bleizucker in Alkohol fällt ebenfalls in Alkohol aufgelöste Cetrarsäure ein Gemenge von diesem Salz und einem basischen, aber in wechselnden relativen Quantitäten.

Das *Silbersalz* schlägt sich gelb nieder, wird aber rasch braun.

Verwandlung der Cetrarsäure.

Die Cetrarsäure ahmt die Gallussäuse nach in der Leichtigkeit, womit sie durch Luft und Wärme zerstört wird. Kocht man die Säure mit Wasser, so färbt sie sich bald braun und das Wasser gelb. Die Lösung in Alkohol färbt sich durch anhaltendes Kochen gelb, gelbbraun und zuletzt schwarz. Der bittere Geschmack nimmt allmälig ab und verschwindet zuletzt ganz. Die Verbindungen mit Alkalien werden noch rascher zerstört. Verdunstet man die Lösung des Ammoniumoxydsalzes bis zur Trockne, so bleibt ein braunes, saures, lösliches Ammoniumoxydsalz von einer huminartigen Säure zurück. Aus den gekochten Salzen der fixen Alkalien kann diese Säure durch Salzsäure ausgefällt werden.

Lichesterinsäure.

Die *Lichesterinsäure* bekam ihren Namen von

λειχην, Flechte, und στεαρ, Talg, weil sie sich
r Natur der fetten Säuren zu nähern schien.

Vorhin ist angeführt worden, wie diese Säure
rch Ausziehen aus der Cetrarsäure mit Spiritus
n 0,92 bis 0,94 specif. Gewicht erhalten wird.
im Erkalten der siedend heiss filtrirten Flüssig-
eit schiesst die Säure daraus an, die hierauf
rch wiederholte Umkrystallisirungen aus Spiri-
s von 45 Procent gereinigt wird.

Sie schiesst in kleinen, geschobenen, viersei-
gen, farblosen Tafeln an, welche nach dem
ocknen eine feinblättrige, leichte, perlmutter-
änzende Masse bilden, geruchlos sind, aber
rbe und kratzend, jedoch nicht im geringsten
tter schmecken. Sie schmilzt bei + 120°, ähn-
ch einem Oel, und erstarrt beim Erkalten kry-
llinisch. Sie ist nicht flüchtig und wird bei
r trocknen Destillation zersetzt. Sie ist unlös-
h in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Von
nem sehr verdünnten Alkohol wird sie erst im
eden aufgelöst, aber man erhält sie daraus am
sten krystallisirt. Aus einem concentrirten Al-
hol setzt sie sich in warzenähnlichen Gruppen
n feinen Nadeln, oder in öläbnlichen Tropfen
. Sie löst sich leicht in Aether, fetten und
üchtigen Oelen auf.

Die bei + 100° getrocknete Säure wurde zu-
mmengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	70,44	29	70,49
Wasserstoff	10,10	50	10,10
Sauerstoff	19,46	6	19,41

Das Bleisalz wurde zusammengesetzt gefun-
en aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,50	29	49,82
Wasserstoff	6,87	48	6,85
Sauerstoff	11,54	5	11,41
Bleioxyd	32,09	1	31,89

Es ist also klar, dass die krystallisirte Säure $= \dot{H} + C^{29} H^{48} O^5$ ist. Der Wassergehalt darin beträgt 3,5 Procent.

Diese Säure ist stärker, als die vorhergehende, und sie wird nicht durch den Einfluss der Luft zerstört. Die Lösung ihrer Salze mit Alkalien schäumen wie Seifewasser, was den Namen der Säure veranlasste. Durch stärkere Säuren wird sie in weissen Flocken daraus abgeschieden.

Das *Kalisalz*, gebildet in einem grossen Ueberschuss von Alkali, schlägt sich in gelben schleimigen Flocken nieder, ähnlich dem zweifachtalgsauren Kali. Das Salz ist leicht löslich in reinem Wasser, aber es wird durch eine gewisse Quantität kaustisches oder kohlensaures Alkali daraus niedergeschlagen. Löst man es nach dem Trocknen in siedendem Alkohol, so schlägt es sich beim Erkalten in Gestalt eines halb krystallinischen Pulvers nieder, welches in der Luft Feuchtigkeit aufnimmt und sich dadurch in eine zusammenhängende, durchsichtige Masse verwandelt. Wird der Alkohol abdestillirt, so bleibt das Salz in Gestalt eines Syrups zurück, der sich leicht in Wasser auflöst, und widrig seifeähnlich schmeckt. Es reagirt schwach alkalisch.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalz ähnlich, aber es setzt sich nichts davon aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Alkohol ab. Nach dem Verdunsten bis zur Syrupconsistenz setzt es sich

nach einiger Zeit in Körnern ab. Es ist völlig neutral.

Das *Ammoniumoxydsalz*. Das neutrale Salz ist leicht löslich und krystallisirt. Beim Verdunsten verliert es Ammoniak und wird dadurch beim Erkalten gelatinös, so dass es sich in lange Fäden ziehen lässt, worin das Mikroscop ein Gewebe von feinen, weichen, durchsichtigen Krystallen zu erkennen gibt. Nach dem Trocknen ist das saure Salz weich, seideglänzend, wenig löslich in warmem Wasser, wird aber dadurch trübe, durch Zusatz von Ammoniak aber klar.

Das *Barytsalz* bildet einen grauweissen Niederschlag, der in siedendem Wasser zusammenbackt. Es wurde durch Verbrennung analysirt und ähnlich wie das Bleioxydsalz zusammengesetzt gefunden.

Das *Bleioxydsalz*, durch doppelte Zersetzung gebildet, fällt in weissen Flocken nieder. Kocht man die Flüssigkeit, so backt es zu einem gelblichen, halbflüssigen, undurchsichtigen Klumpen, ähnlich wie Bleipflaster, zusammen. Nach dem Erkalten ist es wieder hart, aber es erweicht zwischen den Fingern und wird bei + 100° halbflüssig.

Das *Silberoxydsalz* fällt grauweiss nieder und wird im Sonnenlichte violett. Im Sieden erweicht es und backt zusammen. Bei + 100° wird es zersetzt, indem es sich tief braun färbt und einen widrigen Geruch bekommt.

Bekanntlich hat die Pikrinsalpetersäure, je nachdem sie aus verschiedenen Stoffen bereitet worden ist, die Namen Pikrinsäure, Nitrophenissäure und Chrysolepinsäure erhalten, welche sämmtlich Pikrinsalpetersäure.

in der Zusammensetzung und in der Sättigungscapacität übereinstimmen, aber gewisse Verschiedenheiten darbieten, welche die Vermuthung veranlassen können, dass davon isomerische Modificationen existiren. Rieckher[1]) hat eine ausführliche Vergleichung dieser Säuren und ihrer Salze unternommen, und er glaubt dabei gewisse Verschiedenheiten gefunden zu haben, welche jedoch nichts richtig Entscheidendes enthalten. Ich muss, um nicht zu weitläufig zu werden, auf die lesenswerthe Abhandlung verweisen.

Vegetabilische Salzbasen. Wirkung der Kohle auf mehrere ihrer Salze.

Warrington[2]) hat auf die Eigenschaft der Thierkohle aufmerksam gemacht, einige Salze von vegetabilischen Salzbasen aus ihren Lösungen auszufällen. Er fand, dass schwefelsaures Chinin, essigsaures Morphin und Strychnin durch gelinde Digestion ihrer Lösung in Wasser mit einer mit Salzsäure gereinigten Knochenkohle völlig ausgefällt werden, was Vorsicht veranlassen muss, wenn man die Kohle zur Reinigung solcher Salze von Farbstoffen verwandeln will.

Vegetabilische Salzbasen mit Weinsäure und zweifach-kohlensaurem Alkali.

Oppermann[3]) hat eine Methode angedeutet, um gewisse vegetabilische Salzbasen zu unterscheiden, welche leicht verwechselt werden können, oder welche mit einander gemengt vorkommen. Sie besteht darin, dass man sie mit Weinsäure verbindet und dann untersucht, ob sie durch zweifach-kohlensaures Kali oder Natron ausgefällt werden oder nicht. Soll diese Reactionsprobe ihre völlige Anwendbarkeit erhalten, so ist es erforderlich, dass alle Basen auf diese Weise

1) Archiv d. Pharm. XLIV, 149.
2) Phil. Mag. XXVII, 271.
3) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 342.

geprüft werden, was noch nicht geschehen ist. Er hat 7 von den gewöhnlicheren Basen geprüft, nämlich Strychnin, Narkotin, Cinchonin, Veratrin, Brucin, Morphin und Chinin. Von diesen werden die vier ersten ausgefällt, aber nicht Brucin, Morphin und Chinin. Man entdeckt also mit Leichtigkeit Strychnin in Brucin, Narkotin in Morphin und Cinchonin in Chinin, wenn man ihre Salze mit Weinsäure versetzt und dann zweifach-kohlensaures Kali hinzusetzt. Ist die Flüssigkeit sehr verdünnt, so schlägt sich das Strychnin nicht sogleich nieder, aber innerhalb ¼ Stunde krystallisirt es ganz vollständig in langen feinen Nadeln aus.

Strychnin, Reaction darauf.

Marchand entdeckte schon vor einigen Jahren eine Reactionsprobe auf Strychnin, welche darin besteht, dass diese Base durch Bleisuperoxyd und salpetersäurehaltige Schwefelsäure blau wird. Als Herzog[1]) diese Probe in umgekehrter Ordnung zur Entdeckung von Salpetersäure in Schwefelsäure anwenden wollte, fand er in allen geprüften Schwefelsäuren Salpetersäure, bis er zuletzt bei der Anwendung einer absolut salpetersäurefreien Schwefelsäure die Erfahrung machte, dass die blaue Farbe auch mit dieser hervorkommt, woraus folgt, dass in der Schwefelsäure vorhandene Salpetersäure an der Hervorbringung dieser Reaction keinen Theil hat.

Chinin.

Als eine leichte Methode, um eine Chinarinde auf ihren Gehalt an Chinin oder Cinchonin zu prüfen, schreibt Stenhouse[2]) vor, eine Probe

---

1) Archiv d. Pharm. XLIV, 172.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 146.

von der Rinde mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen, die Flüssigkeit zu filtriren und mit kohlensaurem Kali im schwachen Ueberschuss zu fällen. Der gefärbte Niederschlag wird gesammelt, getrocknet und in einem gebogenen Rohre mit ein wenig kaustischem Kali destillirt. Dabei geht dann Chinolin über, erkennbar an seinem eigenthümlichen Geruch und seinen alkalischen Eigenschaften. Es muss jedoch dann erinnert werden, dass auch Strychnin auf ähnliche Weise die Bildung von Chinolin veranlasst.

Schwefelsaures Chinin, versetzt mit Salicin.

Bei unehrlichen Droguisten ist es in Gebrauch gekommen, schwefelsaures Chinin mit Salicin zu verfälschen. Ist diese Verfälschung bedeutend, so erkennt man sie leicht durch die rothe Farbe, welche das Gemenge durch concentrirte Schwefelsäure annimmt. Beträgt sie aber nicht mehr als 10 Procent, so bekommt das Gemische eine unbestimmte bräunliche Farbe, ähnlich der, welche die Säure durch hineingefallene organische Stoffe bekommt. Peltier[1]) schreibt in diesem Falle vor, die Probe mit der 6fachen Menge concentrirter Schwefelsäure zu vermischen und die Lösung mit 2 Mal so viel Wasser, als die Schwefelsäure beträgt, zu verdünnen, wobei sich das Salicin abscheidet und zu Boden setzt, so dass es leicht abgewaschen und an seinem bitteren Geschmack erkannt werden kann, so wie auch an der rein rothen Farbe, welche es durch Schwefelsäure erhält.

Nevins[2]) wendet 2 Gran von dem Salze

1) Journ. de Pharm. et de Ch., VII, 135.
2) Chem. Gaz. Nr. 70, p. 395.

und 3 bis 4 Tropfen Schwefelsäure an, welche er in einer Porcellanschale vermischt. Das reine Salz löst sich, gleichwie das mit Salicin vermischte sogleich auf. Sind Stärke und fette Körper darin enthalten, so bleiben diese ungelöst zurück. Die Säure wird dann schwach erhitzt: das reine Salz bleibt ungefärbt aber organische Stoffe werden verkohlt, so dass schon ein oder ein Paar Procent fremde Stoffe auf diese Weise entdeckt werden können.

Valeriansaures Chinin.

Wittstein [1]) hat valeriansaures Chinin untersucht. Man löst 1 Theil ölförmige Säure in 10 Theilen Wasser auf, setzt 3 Th. am besten frisch gefälltes Chinin hinzu, erhitzt bis zum Sieden, filtrirt heiss und lässt die Lösung an einem kalten Orte ruhig stehen. Nach einigen Tagen ist das Salz daraus angeschossen. Die darüber stehende Mutterlauge wird in einer Temperatur verdunstet, welche nicht + 50° übersteigt, und sie kann darin ganz eingetrocknet werden. Man erhält auf diese Weise 5 Theile Salz.

Es krystallisirt in farblosen, etwas perlmutterglänzenden, geschobenen, rhomboëdrischen Tafeln, oder in durchsichtigen, sternförmig gruppirten Nadeln, riecht schwach nach Valeriansäure und schmeckt sehr bitter. Es verändert sich nicht in der Luft, verliert in der Wärme Wasser; wird zähe und schmilzt zu einem farblosen Liquidum. Es löst sich in 110 Theilen kalten und 40 Th. siedenden Wassers. Wird die siedend heiss gesättigte Lösung in einer Wärme über + 50° verdunstet, so scheidet sich das Aufgelöste allmälig

---

1) Buchn. Repert. Z. R. XXXVII, 295.

in ölähnlichen Tropfen ab, die beim Erkalten harzähnlich erstarren, und welche zu ihrer Auflösung über 1000 Th. Wasser bedürfen. Das krystallisirte Salz löst sich in 6 Theilen kalten Alkohols von 80 Procent, und in gleichen Theilen siedendem. Es ist auch in Aether leicht auflöslich. Das harzähnliche Salz löst sich in Alkohol und in Aether eben so leicht, wie das krystallisirte.

Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Das krystallisirte.			Das geschmolzene.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Chinin	51,355	2	51,441	71,855	2	71,629
Valeriansäure	14,980	1	14,719	20,255	1	20,505
Wasser	33,665	24	33,870	7,920	4	7,866

Achilleasaures Chinin.

Zanon[1]) hat achilleasaures Chinin beschrieben. Man erhält es durch Sättigen der Säure mit der Base. Zuletzt wird ein wenig Alkohol hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schiesst dann das Salz in sternförmig zusammengewachsenen Prismen an, welche höchst bitter schmecken. Es ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich.

Chinolin.

Hofmann[2]) hat gefunden, dass Chinolin (Jahresb. 1844, S. 357, und 1846, S. 526) und Leukolin (Jahresb. 1845, S. 611) einerlei Körper sind.

Morphin. Verwandlung desselben durch Schwefelsäure.

Arppe[3]) hat eine eigenthümliche Veränderung beschrieben, welche das Morphin durch Behandlung mit Schwefelsäure erleidet. Man über-

---

1) Memorie dell' Imp. R. Istituto veneto di Kinga, Lettre ed Arti. T. II.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 427.

3) Das. LV, 96.

giesst schwefelsaures Morphin mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure, verdunstet und erhitzt bis auf + 150° bis + 160°. Dann bleibt eine braune Masse zurück, welche mit Wasser vermischt wird, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht. Das Gemisch wird bis zum Sieden erhitzt, so dass sich der Niederschlag wieder auflöst. Wird die Lösung dann siedend filtrirt, so setzt sich das Aufgelöste beim Erkalten wieder ab, wofern die Flüssigkeit hinreichend concentrirt ist. Was das Wasser zum ersten Male nicht auflöst, wird in einer neuen Quantität Wasser aufgelöst, welches mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure vermischt ist. Zuletzt bleibt ein geringer Rückstand beim Filtriren zurück, aber die durchgegangene Flüssigkeit ist, gleichwie das daraus Abgesetzte ungefärbt. Der weisse Niederschlag wird durch Auswaschen von Schwefelsäure befreit und dann in sehr gelinder Wärme getrocknet. Die Mutterlauge, woraus sich der Niederschlag abgesetzt hat, enthält noch eine geringe Portion davon aufgelöst, die aber beim Verdunsten gefärbt und zerstört wird.

Der erhaltene Niederschlag zeigt sich selbst bei einer 200fachen Vergrösserung amorph, glänzende Kugeln bildend. Rein ist er erdig und weiss, aber zuweilen hat er einen Stich ins Braune. In der Luft färbt er sich allmälig grünlich. Er ist in Wasser auflöslich, und versucht man die Lösung darin einzukochen, so färbt sie sich smaragdgrün. In Alkohol und Aether ist er unauflöslich. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure lösen ihn leicht auf, und Alkali fällt ihn in weissen lockeren Flocken wieder aus, und diese zeich-

nen sich durch die Schnelligkeit aus, womit sie in der Luft dunkelgrün werden. Er löst sich in verdünnten kaustischen Alkalien, aber nicht in kohlensaurem Ammoniak. Sowohl durch concentrirte Säuren als auch Alkalien wird er braun und verändert. Es glückte nicht, Morphin oder ein Morphinsalz daraus wieder herzustellen.

Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,22	140	61,41
Wasserstoff	5,88	160	5,84
Stickstoff	3,96	8	4,11
Sauerstoff	14,38	24	14,01
Schwefelsäure	14,66	5	14,63

Diese Atomzahlen gründen sich auf die Voraussetzung, dass das Ammoniumoxyd im schwefelsauren Morphin bei der Temperatur, welcher es zur Bildung dieses Körpers ausgesetzt gewesen war, in Ammoniak verwandelt worden ist, und dass also der neue Körper schwefelsaures Ammoniak ist, verbunden mit demselben Paarling, wie im Morphin, und ausserdem auf 4 At. von dem Ammoniaksalze 1 At. Schwefelsäure aufgenommen hat.

Schwefelsaures Morphin ist $\dot{N}H^4\ddot{S} + C^{35}H^{34}O^6$. Dieser Körper ist $4(NH^3\ddot{S} + C^{35}H^{33}O^6) + \ddot{S}$. Wir kennen zwei Verbindungen der Schwefelsäure mit Ammoniak, $NH^3\ddot{S}$ und $3NH^3 + 4\ddot{S}$.

Wird dieser Körper in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Chlorbarium vermischt, so wird die Schwefelsäure zum Theil aber bei Weitem nicht völlig daraus niedergeschlagen. Es wäre interessant gewesen zu bestimmen, wie viel der

ausgefällte Theil beträgt, weil es möglich ist, dass er sich nicht weiter erstreckt, als auf das fünfte Schwefelsäureatom, und dass ein neutrales gepaartes Ammoniaksalz aufgelöst bleibt. Diese Ansicht von der rationellen Zusammensetzung hat grosses Interesse und hätte verdient, etwas tiefer erforscht und durch Hervorbringung anderer ähnlicher Verbindungen unterstützt zu werden.

Der grüne, durch den Einfluss der Luft gebildete Körper enthält ebenfalls Schwefelsäure, aber er hat davon $\frac{2}{3}$ verloren, so dass nur noch 5,93 Procent übrig sind. Auch sein genaueres Studium dürfte zur Kenntniss der rationellen Zusammensetzung beider führen können.

In einer kurzen Notiz führen Rochleder und Wertheim[1]) an, dass es ihnen geglückt sei darzulegen, dass Piperin eine Verbindung von einer stickstoffhaltigen Säure mit Anilin sei, und diese Säure auch künstlich hervorzubringen. Das Piperin enthält 1 At. Anilin und 2 At. von der Säure. Gleicher Weise haben sie gefunden, dass Narkotin ein neutrales Salz von einer eigenthümlichen Basis mit einer nicht stickstoffhaltigen Säure, und Blyths Narkogenin (Jahresbericht 1846, S. 522) eine Verbindung von 2 At. derselben Basis mit 1 At. von derselben Säure sei. Nähere Angaben darüber können nur mit gespannter Aufmerksamkeit erwartet werden. Piperin und Narkotin.

Riegel[2]) hat gefunden, dass die Wurzel von Sanguinaria canadensis ausser dem Sanguinarin (Jahresb. 1844, S. 369) noch eine andere vege- Sanguinarin und noch eine andere Basis in der Radix Sanguinariae.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIV, 255.

2) Jahrb. f. pract. Pharm. XI, 102.

tabilische Salzbasis enthält, welche sich von jener dadurch unterscheidet, dass sie farblose Salze bildet.

Diese Basis wird auf die Weise erhalten, dass man die Wurzel mit einem Gemisch von Essigsäure und Wasser auszieht. Aus dieser Lösung, worin beide Basen enthalten sind, wird das Sanguinarin durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, so wie auch das Wasser, womit das Sanguinarin gewaschen ist, wird mit Essigsäure neutralisirt, durch Verdunsten concentrirt und dann mit Gerbsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, ausgepresst und dann mit Kalkhydrat und Alkohol von 0,84 spec. Gewicht in gelinder Digestion behandelt. Was der Alkohol nicht auflöst, wird mit Alkohol von Neuem digerirt, bis dieser nichts mehr davon auflöst. Der in der Flüssigkeit aufgelöste Kalk wird durch Kohlensäure ausgefällt, worauf man die filtrirte Flüssigkeit abdestillirt und den Rückstand im Wasserbade eintrocknet. Dann wird er mit siedendem Wasser behandelt, so lange sich hierin noch etwas auflöst. Die Lösung wird wieder verdunstet und aus dem trocknen Rückstande die Base mit Aether ausgezogen. Dabei bleibt nur eine geringe Quantität von einem färbenden Stoff zurück. Der Aether lässt beim Verdunsten eine schmutzig weisse, krystallisirte Masse zurück, die man in Alkohol auflöst, durch Thierkohle von dem färbenden Stoff befreit und dann freiwillig verdunsten lässt, wobei die Base in kleinen, farblosen, tafelförmigen Krystallen anschiesst. Sie ist in Wasser auflöslich, wiewohl nur in geringer Menge, aber leicht lös-

[illegible]lich in Alkohol und Aether. Im isolirten Zustande hat sie keinen Geschmack. Mit Säuren bildet sie neutrale, in Wasser auflösliche, krystallisirende Salze, welche einen bitteren Geschmack haben und aus deren Lösungen, wenn sie concentrirt sind, die Base durch Alkali weiss niedergeschlagen wird. Eine weitere Untersuchung derselben ist versprochen.

Porphyroxin.

Riegel hat ferner Porphyroxin (Jahresb. 1839, S. 399) aus Opium bereitet. Da über diese von Merck entdeckte Base bis jetzt so wenige Versuche mitgetheilt worden sind, so will ich hier die von Riegel anführen.

Smyrnaer Opium wird mit Aether ausgekocht, die Lösungen abdestillirt und der Rückstand eingetrocknet, wobei eine braune, harzähnliche Masse erhalten wird, die man mit Wasser auskocht, welches Mekonin auszieht, was nach der Verdunstung der Lösung, Behandlung des trocknen Rückstandes mit Aether und Thierkohle in farblosen Krystallen erhalten wird.

Was Wasser nicht auflöst, wird mit Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten eine unregelmässig krystallisirte Masse absetzt, von der durch Verdunsten des Alkohols noch mehr erhalten wird. Diese wird in siedendem Alkohol wieder aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss gefällt. Dieser Niederschlag ist ein Gemenge von Porphyroxin und Narkotin, welche auf die Weise getrennt werden, dass man sie in Salzsäure auflöst, die Lösung concentrirt und dann längere Zeit an einem warmen und trocknen Ort stellt, wobei das Narkotinsalz in Krystallen daraus anschiesst, das Porphyroxinsalz aber eine

dicke Mutterlauge bildet, die man von den Krystallen, wenn deren Anschiessen beendigt ist, abtropfen lässt. Sie wird dann mit ein wenig Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag wird in siedendem Alkohol aufgelöst, welcher nun das Porphyroxin in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln absetzt.

Bebeerin. Maclagan und Tilley [1]) haben die Zusammensetzung des Bebeerins (Jahresb. 1845, S. 444) untersucht. Sie haben angegeben, dass der Baum nach Schomburg eine Nectandra ist, welche den Namen N. Rodiei erhalten hat, nach dem Entdecker der Salzbase Rodie. Der Baum wächst auf Demerara und man hat in der Arzneikunde angefangen, das schwefelsaure Salz von beiden darin vorkommenden Basen anzuwenden, so dass sie schon im Grossen unter dem Namen Bebeerinsulfat bereitet werden.

Man erhält das Bebeerin aus diesem Salze rein, wenn man dieses in Wasser auflöst, die Lösung mit Ammoniak fällt, die gewaschenen, noch feuchten Basen genau mit Bleioxydhydrat vermischt und im Wasserbade eintrocknet. Der Zweck ist, eine Portion Gerbsäure, welche in dem Salze enthalten ist, zu binden. Die Basen werden dann mit Alkohol ausgekocht, die filtrirte Lösung abdestillirt und der Rückstand eingetrocknet, worauf er eine orangegelbe, amorphe, harzähnliche Masse bildet, die man zu Pulver reibt und mit Aether behandelt, welcher das Bebeerin auflöst und das Sipeerin zurücklässt.

Der Aether lässt beim Verdunsten des Bebee-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LV, 105.

ein mit den Eigenschaften zurück, welche davon im Jahresb. 1845, S. 446, richtig angegeben sind. Bei der Destillation mit Kalkhydrat gibt es kein Chinolin. Das salzsaure Bebeerin bildet schwerlösliche Doppelsalze mit den Chlorverbindungen von Gold, Platin, Quecksilber, Kupfer und Eisen. Diese Niederschläge sind bis zu einem gewissen Grade in siedendem Wasser und Alkohol auflöslich, woraus sie sich beim Erkalten wieder absetzen, aber ohne Merkmale von krystallinischer Form.

Es wurde sowohl das bei + 100° getrocknete Bebeerin, als auch das Doppelsalz mit Platinchlorid durch Verbrennung analysirt.

Das Bebeerin gab (= 75,85):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	72,22	35	72,11
Wasserstoff	6,62	40	6,77
Stickstoff	5,49	2	4,82
Sauerstoff	16,51	6	16,30

Das Platinsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	42,69	35	42,43
Wasserstoff	4,21	42	4,18
Stickstoff	2,61	2	2,83
Sauerstoff	10,36	6	9,59
Chlor	21,09	6	21,33
Platin	19,04	1	19,72

Das Platinsalz besteht also aus $PtCl^2 + NH^4Cl + C^{35}H^{34}O^6$ und die Base aus $NH^3 + C^{35}H^{34}O^6$. Dies ist Punkt für Punkt die Zusammensetzung des Morphins, und es stellt sich also, wenn sonst kein Fehler bei der Analyse einer dieser Basen

begangen worden ist, dabei ein merkwürdiges Beispiel von Basen heraus, welche völlig isomerisch sind, aber sehr verschiedene Eigenschaften haben. Es ist klar, dass in der rationellen Zusammensetzung des Paarlings ein wesentlicher Unterschied liegen kann.

Künstlich hervorgebrachte vegetabilische Salzbasen. Anilin.

Hofmann[1]) hat angegeben, dass Anilin aus salpetrigsaurem Benzidoxyd (Nitrobenzid) gebildet wird, wenn man dieses in Alkohol auflöst, die Lösung mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure vermischt und dann Zink hineinlegt. Das salpetrigsaure Benzidoxyd besteht aus $C^{12}HO^{10} + \ddot{N}$. Beim Auflösen des Zinks oxydiren sich 4 Atome von diesem Metall auf Kosten des Sauerstoffs in der Verbindung und 2 andere Atome auf Kosten von 2 Atomen Wasser, deren Wasserstoff mit dem Rückstande zu $C^{12}H^{14}N^{2}$ oder $NH^{3} + C^{12}H^{8}$ zusammentritt, was Anilin ist, welches sich mit der Säure zu einem Salz vereinigt. Durch Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kali wird das Anilin abgeschieden und aus dem Niederschlage erhalten, wenn man Aether hinzufügt, welcher das Anilin auflöst und dann beim Verdunsten zurücklässt.

Hofmann hat dies auf eine sehr interessante Weise als eine Reactionsprobe auf Benzin angewandt, wenn man dieses von anderen ähnlichen ölartigen Körpern zu unterscheiden hat. Man übergiesst einen Tropfen von dem Oel mit rauchender Salpetersäure, erhitzt bis er sich in salpetrigsaures Benzidoxyd verwandelt hat, was durch eine angemessene Menge Wasser ausgefällt wird.

1) Ann. der Ch. und Pharm. LV, 201.

Man behandelt dasselbe dann auf die angeführte Weise mit Alkohol, Salzsäure und Zink. Was man nach der Verdunstung des Aethers zurückbleibt, bringt, wenn es Anilin ist, mit der Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde die gewöhnliche Reaction des Anilins hervor, nämlich eine purpurviolette Färbung, welche nicht entsteht, wenn es ein anderes flüchtiges Oel war.

Oxalsaures Anilin. Trockne Destillation desselben.

Gerhardt[1]) gibt Folgendes an: Erhitzt man oxalsaures Anilin über + 100°, so fängt es an zersetzt zu werden. Steigt dann die Temperatur allmälig auf + 180°, so hat man eine geschmolzene röthliche Masse, welche in dieser Wärme nicht flüchtig ist und welche butterartig erstarrt, oder angefüllt mit Krystallen, wenn sie erkaltet. Sie besteht aus 2 neuen Körpern, welche er *Oxanilid* und *Formanilid* nennt.

Kalter Alkohol löst das Formanilid auf und lässt das Oxanilid in weissen, perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schuppen zurück.

Das *Oxanilid* besteht nach Gerhardt's Angabe, ohne dass er die analytischen Resultate mittheilt, aus $C^{14}H^{12}N^2O^2$. Diese Zusammensetzung ist, wenn anders die Angabe zuverlässig, sehr merkwürdig. Sie ist Oxamid, verbunden mit demselben Paarling, $C^{12}H^8$, womit das Ammoniak in dem Anilin gepaart ist $= C^{12}H^8 + \not{N}\not{H}^2\ddot{C}$.

Es besitzt folgende Eigenschaften: Es schmilzt bei + 245° und erstarrt krystallinisch. Darüber hinaus fängt es an sich in Krystallen zu sublimiren, bei + 320° kommt es ins Sieden, gibt zum Husten reizende Dämpfe, indem der grösste Theil

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 88.

davon unverändert übergeht. Es ist in kaltem und siedendem Wasser unauflöslich, nicht löslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken im Sieden nicht darauf. Durch Erhitzen mit concentrirtem Kalihydrat bringt es oxalsaures Kali und freies Anilin hervor. Beim Auflösen in concentrirter warmer Schwefelsäure wird ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entwickelt und in der Lösung schwefelsaures Anilin gebildet, welches sich absetzt.

Das *Formanilid* ist in der Alkohollösung enthalten, welche das Oxanilid zurückgelassen hat. Man destillirt den Alkohol grösstentheils ab, setzt dann Wasser hinzu, welches eine unbedeutende Quantität von dem färbenden Körper ausfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird freiwillig verdunsten gelassen. Beim Verdunsten in der Wärme fällt das Formanilid geschmolzen nieder, und es erstarrt dann schwierig.

Es krystallisirt in langen, platten, rechtwinkligen Prismen, welche von den schmaleren Seiten zweiseitig zugespitzt sind und welche den Krystallen von Harnstoff sehr ähnlich sind. Es ist neutral und schmeckt bitter, schmilzt bei + 46°, erhält sich dann lange Zeit flüssig und erstarrt erst, wenn es berührt wird. Unter Wasser geschmolzen kann es sich mehrere Tage lang flüssig erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, aber noch leichter löslich in Alkohol. Säuren und Alkalien wirken in verdünntem Zustande kalt nicht darauf, aber im Sieden werden Anilin und Ameisensäure gebildet, die letztere vereinigt sich mit dem Alkali und das erstere wird frei;

Umgekehrte findet statt, wenn die Zersetzung durch Säuren geschieht. Es besteht aus $C^{14}H^{14}N^{2}O^{2}$, und dies gibt das Amid der Ameisensäure, gepaart mit $C^{12}H^{8}$, nach der Formel $C^{12}H^{8} + NH^{2}C^{2}H^{2}O^{2}$.

Das Formamid ist bis jetzt noch nicht für sich bekannt, aber es ist klar, dass es existiren muss, und es wird sicher in Zukunft entdeckt werden, gleichwie es sich auch voraussehen lässt, dass man gepaarte Amide entdecken wird, gebildet von mehreren der Pflanzenbasen, welche von gepaarten Ammoniak ausgemacht werden.

Gerhardt [1]) gibt ferner an, dass, gleichwie sich das Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd vereinigt, dasselbe auch mit Anilin stattfindet. Man kann diese Verbindung wie das gewöhnliche Cuprum ammoniatum betrachten, worin aber jedes Aequivalent Ammoniak mit 1 At. $C^{12}H^{8}$ gepaart ist $= \dot{C}u\dddot{S} + 2NH^{3}C^{12}H^{8}$.

Sulfanilinsäure.

Gerhardt [2]) führt ferner an, dass schwefelsaures Anilin durch Erhitzen in einem sauren Körper verwandelt werden kann, den er *Sulfanilinsäure* nennt, zusammengesetzt aus $C^{12}H^{14}N^{2}S^{2}O^{6}$. Wenn dieses $\dot{H}\dddot{S} + NH^{2}\dddot{S}C^{12}H^{8}$ ist, so ist er eine Sulfaminsäure, worin das Amid mit $C^{12}H^{8}$ gepaart ist. Er ist schwer löslich und wird aus seinen Salzen in feinen Nadeln abgeschieden. Die Angaben darüber sind kurz und unvollständig.

Chloranilin.

Hofmann [3]) hat gefunden, dass man durch Destillation von Isatin mit Kalihydrat eine grosse

1) L'Institut. Nr. 613. p. 342.
2) Das. Nr. 605. p. 275.
3) Ann. d. Ch. und Pharm. LIII, 1

Menge Anilin bekommt. Er zog daraus den Schluss, dass durch Destillation von Chlorisatin mit Kalihydrat ein Anilin erhalten werden müsse, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Chlor ausgewechselt ist, gleich wie im Chlorisatin.

Er vermischte daher Chlorisatin mit einer concentrirten Lauge von Kalihydrat und Stücken von festem Kalihydrat, und unterwarf es damit der Destillation. Mit den Wasserdämpfen ging ein ölartiger Körper über, welcher theils in der Vorlage und theils im Retortenhalse krystallisirte. Wurde die Destillation zu lange fortgesetzt, bis die Masse kein Wasser mehr enthielt, so entwickelten sich Ammoniak und brenzliche Producte, was er dadurch zu verhindern suchte, dass er dann die Destillation unterbrach oder von Zeit zu Zeit ein wenig Wasser zusetzte.

Der überdestillirte, krystallisirte Körper war, wie er vorausgesehen hatte, Anilin, in welchem 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt ist; er hat ihn *Chloranilin* genannt.

Das Chloranilin wird leicht rein erhalten. Man wäscht es mit Wasser, worin es fast unlöslich ist, und löst es dann in siedendem Alkohol auf, aus dem es beim Erkalten in regelmässigen Octaëdern anschiesst. Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge wird noch mehr davon erhalten und zuweilen in ziemlich grossen Krystallen. Es schiesst ausserdem bis auf den letzten Tropfen in regelmässigen Octaëdern an. Es ist eine Salzbasis, hat einen angenehmen weinähnlichen Geruch und einen brennenden, aromatischen Geschmack. Es schmilzt bei + 64° zu einem schweren, et-

.. gelblichen Oel, welches bei + 57° erstarrt. ..chieht das Erkalten langsam, so schiesst es in ..sen Octaëdern an. Sein Siedepunkt liegt über .. 200°, aber es lässt sich nicht verflüchtigen, ..e partiell zersetzt zu werden, indem ein bläu..er, amorpher Körper anfängt sich zu sublimi... Dagegen folgt es den Dämpfen sowohl von ..kohol als auch von Wasser mit grosser Leich..eit, so dass eine Alkohollösung nicht ohne ..lust verdunstet werden kann, und die Kry..lle geben einen weissen Rauch, wenn man ih.. einen in Salzsäure getauchten Glasstöpsel nä..rt. Der Dampf vom erhitzten Chloranilin brennt ..t leuchtender, rusender, grün umsäumter ..mme.

Es ist schwerer als Wasser, reagirt nicht auf ..rcumapapier oder geröthetes Lackmuspapier, ..er Dahlienpapier wird dadurch schwach grün.

In kaltem Wasser kann es als unlöslich be..chtet werden. Durch Schütteln mit siedendem Wasser erhält man eine Lösung, die sich beim ..rkalten trübt und zuletzt kleine scharfkantige Octaëder absetzt. Leichter löst es sich in Alko..ol, so wie auch in Holzalkohol, Aceton, Schwe..lkohlenstoff, Aether, fetten und flüchtigen Oe..len. Im Allgemeinen ist es in allen seinen Ver..hältnissen dem Anilin ähnlich, mit dem Unter..schiede, dass sich das Anilin in Lösungen, sowohl frei als auch in Gestalt von Salzen, durch Chromsäure so verändert, dass ein schwarzer oder grünblauer Körper entsteht, während dagegen das Chloranilin nicht eher von der Chromsäure angegriffen wird, als wenn man es damit in Krystallform übergiesst. Chloranilin fällt nicht die Salze

von Eisenoxydul oder Eisenoxyd, aber die letzteren färben sich grün in Folge einer partiellen Reduction. Kocht man die Lösung von einem Eisenoxydsalze mit festem Chloranilin, so scheidet sich ein schwarzvioletter Körper aus, der in Alkohol auflöslich ist. Die Salze von Thonerde und Zinkoxyd werden nicht dadurch gefällt. Alle diese Salze werden jedoch durch Anilin gefällt, ein Beweis, dass die Hinzukunft von Chlor seine basischen Eigenschaften vermindert hat. Kocht man schwefelsaures Kupferoxyd mit festem Chloranilin, so schlägt sich ein krystallinisches bronçefarbiges Salz nieder, was in Wasser unauflöslich ist, sich aber etwas in siedendem Alkohol auflöst und daraus in Schuppen anschiesst. Dies scheint ein Doppelsalz von Kupferoxydul zu sein.

Eine Lösung des Chloranilins in heissem Wasser gibt mit Galläpfelinfusion einen gelben flockigen Niederschlag.

Das krystallisirte Chloranilin wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,18	12	56,43
Wasserstoff	5,02	12	4,70
Stickstoff	11,38	2	11,10
Chlor	27,45	2	27,75

$= NH^3 + C^{12}H^6Cl$. Hofmann gibt dafür die Formel $C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^6}{Cl}N$, nach der metaleptischen Methode.

Salze von Chloranilin. Sie haben im Allgemeinen eine grosse Neigung zu krystallisiren. Die meisten fallen in Gestalt eines krystallinischen Brei's nieder, wenn man eine Säure zu der Lö-

sung des Chloranilins in Alkohol setzt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder siedendem Alkohol erhält man sie völlig rein. Sie sind farblos, aber grössere Krystalle zeigen zuweilen einen Stich ins Gelbe. Da das Chloranilin eine schwache Basis ist, so haben auch alle seine Salze, gleichwie alle Erd- und Metallsalze die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Aus der Lösung der Salze wird das Chloranilin sowohl durch kaustische als auch durch kohlensaure Alkalien in Gestalt eines krystallinischen Coagulums abgeschieden. In dem letzteren Falle geht Kohlensäure gasförmig weg, indem sie sich nicht mit der Basis vereinigt. Selbst Ammoniak fällt das Chloranilin aus; wird aber Chloranilin mit Salmiak trocken erhitzt, so wird Ammoniak ausgetrieben und salzsaures Chloranilin gebildet, welches sublimirt werden kann.

Gleichwie bei allen Basen von gepaartem Ammoniak, so wird das Ammoniak in den Haloidsalzen in Ammonium und in den Sauerstoffsalzen in Ammoniumoxyd verwandelt, so dass in dem ersteren Falle 2 At. Wasserstoff und in dem letzteren 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff in der Verbindung hinzukommen.

Salzsaures Chloranilin, $AmCl + C^{12}H^{6}Cl$, wird erhalten, wenn man die feste Base bis zur Sättigung in siedender Salzsäure auflöst. Das Salz schiesst beim Erkalten in farblosen, grossen Krystallen an, welche dem sogenannten zwei- und eingliedrigen System angehören. Beim freiwilligen Verdunsten bildet das Salz noch grössere und regelmässigere Krystalle. Hofmann hat die Form der Krystalle gezeichnet und deren Winkel

Salzsaures Chloranilin.

gemessen. Das Salz wird beim Erhitzen weiss und undurchsichtig. Es ist nicht angeführt worden, ob es Krystallwasser enthält. Durch vorsichtig gesteigerte Hitze lässt es sich wie Salmiak sublimiren. Beim raschen Erhitzen wird es mit Entwickelung eines violettblauen Rauchs zersetzt.

Doppelsalze davon.

Doppelsalz mit Platinchlorid, $PtCl^2 + AmClC^{12}H^6Cl$. Wird die Lösung des vorigen Salzes mit Platinchlorid vermischt, so schlägt sich ein flockiges orangegelbes Salz nieder, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. Werden die Lösungen siedend heiss vermischt, so erstarren sie beim Erkalten zu einem Brei von Krystallblättern. Das Salz ist löslich, sowohl in siedendem Wasser als auch in Alkohol und in einem Gemenge von Alkohol und Aether. Eine Lösung in Wasser setzt im Exsiccator das Salz in runden Warzen ohne Facetten ab. Es gab 29,46 Proc. Platin, und muss nach der Rechnung 29,34 Proc. enthalten.

Verbindung mit Quecksilberchlorid. Setzt man eine Lösung von Chloranilin in Alkohol zu einer siedenden Lösung von Quecksilberchlorid, so fängt die Flüssigkeit nach einigen Minuten an sich zu trüben, und zuletzt erstarrt sie zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen. Das Salz wurde nicht analysirt. Es muss dem Quecksilberchlorid-Ammoniak entsprechen, aber worin das Ammoniak mit dem Chlorür von $C^{12}H^6$ als Paarling verbunden ist.

Doppelsalz mit Zinnchlorür. Wird durch Vermischung der Lösungen von beiden Salzen erhalten. Das Gemisch bleibt anfangs klar, aber bald

darauf erstarrt es zu einer silberglänzenden Krystallmasse.

Schwefelsaures Chloranilin, $\dot{A}m\ddot{\ddot{S}} + C^{12}H^6Cl$, schlägt sich als eine krystallinische Masse nieder, wenn mit wenig Wasser verdünnte Schwefelsäure in eine Lösung des Chloranilins in Alkohol getropft wird. Aus einer Lösung in siedendem Wasser schiesst es beim Erkalten in unregelmässigen Blättern an, welche einen Stich ins Violette haben. Aus siedendem Alkohol, worin es sich schwieriger auflöst, schiesst es in feinen, silberglänzenden Nadeln an, und diese Lösung gibt auch beim Verdunsten im Exsiccator keine regelmässigere Krystalle. Beim Erhitzen gibt das Salz zuerst ein wenig Chloranilin, der Rückstand schwärzt sich dann und entwickelt schweflige Säure. Schwefelsaures Chloranilin.

Salpetersaures Chloranilin wird erhalten, wenn man die Base in warmer verdünnter Salpetersäure auflöst, woraus dann das Salz beim Erkalten in grossen Blättern anschiesst, welche einen schwachen Stich ins Rothe haben. Es ist leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Spiritus. Beim Erhitzen schmilzt es und wird dann dunkler. Der Rückstand löst sich in Alkohol mit prächtig veilchenblauer Farbe, aber aus der Lösung schiesst ein unveränderter Theil von dem Salze wieder an. Salpetersaures Chloranilin.

Phosphorsaures Chloranilin setzt sich in blättrigen Krystallen ab, wenn man eine Lösung von Phosphorsäure in eine Lösung der Base in Alkohol tropft. Es ist ziemlich löslich, sowohl in Alkohol als auch in Wasser. Phosphorsaures Chloranilin.

Zweifach-oxalsaures Chlornanilin, $\dot{A}m\ddot{C}^2 + C^{12}H^6Cl + 2\dot{H}$, bildet sich beim Auflösen des Chlor- Oxalsaures Chloranilin.

anilins in einer warmen Lösung von Oxalsäure und setzt sich beim Erkalten aus der Lösung in langen, gestreiften aus Nadeln zusammengewebten Prismen ab, welche den Krystallen von Salpeter ähnlich aussehen. Das Salz hat einen süsslichen, brennenden Geschmack. Es löst sich schwierig sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol. Die Lösung färbt sich in der Luft und setzt allmälig ein rothes Pulver ab. Ein neutrales oxalsaures Salz konnte nicht hervorgebracht werden, so wie auch kein saures oxalsaures Salz mit gewöhnlichem Anilin.

Verwandlungen des Chloranilins.

Wird Chloranilin in Dampfform von erhitztem Kalium berührt, so entzündet sich dieses und verbrennt zu Chlorkalium und zu Cyankalium, indem sich der Ueberschuss von Kohle damit mengt.

Leitet man dampfförmiges Chloranilin über erhitzten kaustischen Kalk, so wird es auf die Weise zersetzt, dass sich die Hälfte davon in Anilin $= C^{12}H^{14}N^2$ verwandelt, während Chlorcalcium aus dem Chlor der ganzen Quantität gebildet wird, die andere Hälfte gibt Wasser und Ammoniak, und Kohle mengt sich mit dem Kalk. Hofmann berechnet, dass 2 At. Chloranilin 1 At. Anilin, 2 At. Chlorcalcium, 2 At. Wasser, 1 Aequivalent Ammoniak und 12 At. abgesetzter Kohle geben, die jedoch wohl in der höheren Temperatur auf Wasser und Ammoniak zersetzend einwirken.

Das Chloranilin wird, wenn man es zu einem Gemische von chlorsaurem Kali und Salzsäure setzt, zersetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst violett und nach längerer Einwirkung wird sie zuletzt farblos, indem sich ein gelber krystallinischer Körper daraus abscheidet, der aus seiner Lösung

m siedendem Alkohol in goldglänzenden Schuppen anschiesst, welche Erdmann's Chloranil (Jahresb. 1842, S. 380) sind. Unterbricht man den Versuch, ehe die Farbe verschwunden ist, so erhält man das Chloranilin, gemengt mit einem braunen zähen Körper, welcher sich leicht in Aether auflöst. Wird dieser abgeschieden und der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man daraus ein öläbnliches Product, welches Laurent's Chlorphenissäure ist.

Durch Chlor verwandelt sich das Chloranilin in dieselbe Säure und in einen anderen neutralen Körper, welchen Hofmann *Trichloranilin* nennt, und auf welchen ich bei den Verwandlungsproducten des Indigo's wieder zurückkomme.

Durch Brom wird daraus mehr Wasserstoff entwickelt und eine neue Verbindung gebildet, welche sowohl Chlor als auch Brom enthält; er nennt sie *Chlorodibromanilin*, beim Trichloranilin komme ich darauf wieder zurück.

Salpetersäure zersetzt das Chloranilin, indem sich zuletzt ein Körper bildet, welcher der Pikrinsalpetersäure ähnlich ist. Bevor sich dieser gebildet hat, entsteht jedoch noch ein Zwischenproduct, welches einem Harz ähnlich ist. Dabei ist es merkwürdig, dass das Chlor weder frei noch als Salzsäure hervortritt, sondern immer in Gestalt eines Chlorürs von einem zusammengesetzten Radicale zurückbleibt, was als Paarling für die neuen Verbindungen dient. Eigentlich ist das Studium der Einwirkung von Salpetersäure auf Chloranilin noch zu vollenden.

Aus Bromisatin erhält man durch Destillation mit höchst concentrirtem Kalihydrat Bromanilin Bromanilin.

auf dieselbe Weise, wie beim Chloranilin angeführt ist.

Hofmann bereitet das Bromisatin, welches nach Erdmann's Methode nur sehr sparsam erhalten wird, durch Behandlung des Isatin's mit Bromwasser. Das neue Product wird mit Spiritus rein ausgekocht, in siedendem Alkohol aufgelöst und daraus krystallisirt.

Bei der Destillation desselben mit Kalihydrat sind alle Phänomene dieselben, wie bei der Bereitung des Chloranilins, und die Producte sind einander im Ansehen so ähnlich, dass sie nicht unterschieden werden können. Die Zusammensetzung ist $NH^3 + C^{12}H^4Br$. Krystallform und Löslichkeit sind gleich. Die einzige Abweichung, welche Hofmann fand, liegt im Schmelzpunkte indem der des Bromanilins niedriger ist. Bei $+ 50^0$ ist es geschmolzen; es bildet dann ein violettes Oel, welches bei $+ 46^0$ wieder erstarrt. Es gibt dieselben Reactionen und ähnlich beschaffene, isomorphe Salze, sowie ein ähnliches Doppelsalz von salzsaurem Bromanilin mit Platinchlorid. Es weicht jedoch in so fern ab, dass es mit Oxalsäure ein neutrales Salz bildet, und dass kein saures damit hervorgebracht werden konnte. Das oxalsaure Salz krystallisirt unregelmässig, ist schwer löslich so wohl in Wasser als auch in Alkohol, unlöslich in Aether, und es enthält kein Krystallwasser.

Dibromanilin. Hofmann hat noch eine andere Basis hervorgebracht, welche er *Dibromanilin* nennt.

Sie wird erhalten, wenn man Bibromisatin (Jahresb. 1841, S. 426) mit Kalihydrat destillirt, wobei sie geschmolzen übergeht und in der Vor-

lage erstarrt. Man wäscht sie mit Wasser, um freies Ammoniak zu entfernen, und löst sie in siedendem Alkohol, woraus sie in farblosen Krystallen anschiesst, platte, vierseitige, rhombische Prismen bildend, die eine bedeutende Grösse haben. Sie schmilzt zwischen + 50° und + 60° zu einem dunklen Oel, welches sich lange Zeit flüssig erhält, aber beim Berühren rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist wenig löslich in siedendem Wasser, was aber beim Erkalten trübe wird und feine Nadeln absetzt. Aus Alkohol krystallisirt sie bis auf den letzten Tropfen. Ihre Lösung in Salzsäure färbt Tannenholz gelb, wie Anilin. Sie bildet Salze mit Säuren, die aber sauer reagiren. Durch Alkalien wird sie daraus niedergeschlagen. Ihre Salze krystallisiren, und das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein gelbes, krystallinisches, schwerlösliches Doppelsalz. Das salzsaure Salz wird durch Kochen zersetzt, so dass die Base geschmolzen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Löst man es in weniger concentrirter Salzsäure, so erhält man beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume über Kalkhydrat in dem trocknen Rückstande sehr viel freigewordene Base. Das Salz kann jedoch in verzweigten Krystallen angeschossen erhalten werden, wenn man eine in der Wärme gesättigte Lösung davon erkalten lässt. Die Base besteht nach Hofmann's Analyse aus $\text{NH}^5 + \text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^4$, und das salzsaure Salz aus $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^4$.

Diese Arbeit ist von besonderem Interesse. Sie ist ganz im Geiste der Metalepsie ausgeführt und hat dabei wegen des Chlors als Bestandtheils einer

moniak im Ueberschuss vermischt, so schlägt sich die verwandelte Base, das *Chlorcinchonin*, nieder, worin 2 Aequivalente Wasserstoff durch eben so viele Aequivalente Chlor ausgewechselt worden sind. Diese Base reagirt alkalisch, krystallisirt in Nadeln, gibt krystallisirende Salze mit Säuren und bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat Chinolin.

Bringt man anstatt dessen Brom in die warme Lösung des salzsauren Cinchonins, so zeigen sich analoge Phänomene, und man erhält auf ähnliche Weise ein Bromcinchonin, worin aber nur 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Brom ausgewechselt ist. Er gibt selbst ein Bromcinchonin an, worin nur $\frac{2}{8}$ Aequivalent ausgewechselt sind. Diese neuen Basen bilden ähnliche Salze, wie natürliches Cinchonin, ähnliche Platindoppelsalze u. s. w. Vermuthlich werden sie in Zukunft ausführlich beschrieben werden. Laurent triumphirt über seine Entdeckung, welche auch sehr interessant ist, wiewohl sie sich nach den Versuchen von Hofmann für noch mehrere Basen voraussehen liess.

„Wenn die Anhänger der elektrochemischen Theorie, sagt er, nun keine hinreichende Beweise für meinen Satz finden, so ersuche ich sie mir wissen zu lassen, welche Versuche ferner angestellt werden sollen, um zu beweisen, dass er unrichtig ist. Ich weiss ihnen keinen besseren Beweis dafür zu geben. Keine Reaction, keine Eigenschaft stimmt mit ihrer Ansicht überein. Nichts von Allem, was sie angeben, stimmt mit der Erfahrung. Bis auf's Aeusserste getrieben antworten sie, dass meine Theorie ungereimt

sei, und, anstatt mich mit Versuchen zu widerlegen, erfinden sie Worte leer an Sinn. In der organischen Zusammensetzung sind die Atome nicht mehr verbunden, sondern *gepaart*, und dies ist ihr letztes Wort." Auf einen solchen Aufruf muss natürlicherweise eine Antwort folgen. Laurent verlangt lauter factische Proben. Hat er nicht bemerkt, dass man nicht über das Factische was bewiesen werden kann, sondern über rationelle Ansichten verschiedener Meinung ist? Diese aber erfordern Scharfsinn in der Auffassung und Klarheit im Ideengang, die man von Jemand nur in dem Maasse zu fordern berechtigt ist, als sie ihm von der Natur gegeben wurden.

Hofmann[1]) hat in Verbindung mit Muspratt noch eine andere künstlich hervorgebrachte Basis beschrieben, welche er *Toluidin* nennt. Toluidin.

Sie wird durch den Einfluss von Schwefelwasserstoff auf salpetrigsaures Toluidoxyd (Nitrotoluid, Protonitrobenzoène, Deville, Jahresber. 1843, S. 360) gebildet. Man löst das salpetrigsaure Toluidoxyd in mit kaustischem Ammoniakgas gesättigtem Alkohol auf und sättigt diese Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Gefäss wird dann verschlossen und bei Seite gestellt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Dabei krystallisirt Schwefel aus der Flüssigkeit aus. Dann wird die Flüssigkeit wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wie vorher stehen gelassen. Dies muss vier bis fünf Mal oder noch öfterer wiederholt werden. Es geht dies langsam

1) Ann. der Ch. und Pharm. LIV, 1.

aber sicher. Man kann die Operation etwas beschleunigen, wenn man die Flüssigkeit bei der ersten Sättigung mit Schwefelwasserstoff bis nahe zum Siedepunkte erhitzt hat. Wenn man dann glaubt, dass das salpetrigsaure Salz möglichst völlig (vollkommen glückt es kaum) zersetzt worden ist, so übersättigt man die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure und verdünnt sie mit Wasser und schüttelt sie nun mit Aether, um das unzersetzt gebliebene salpetrigsaure Toluidoxyd auszuziehen, was der Aether dann beim Verdunsten zurücklässt. Nach der Abscheidung desselben wird die Flüssigkeit destillirt, bis nur noch ein $\frac{1}{3}$ ihres Volums davon übrig ist. Dieser Rückstand wird mit Kalihydrat in einem etwas grösseren Verhältniss versetzt, als zur Sättigung der Salzsäure erforderlich ist, und dann destillirt. Mit dem Wasser geht Ammoniak und ein farbloses oder schwach gelbliches Oel über, welches in Wasser untersinkt und allmälig Krystallform annimmt. Dieses ist Toluidin.

Das Destillat enthält eine nicht unbedeutende Portion Toluidin aufgelöst. Man sättigt es mit Oxalsäure, verdunstet im Wasserbade bis zur Trockne und kocht die trockne Masse mit wasserfreiem Alkohol aus, welcher dann oxalsaures Toluidin auflöst, mit Zurücklassung von oxalsaurem Ammoniumoxyd. Beim Erkalten schiesst das oxalsaure Toluidin fast vollständig aus dem Alkohol an.

Das oxalsaure Salz wird in heissem Wasser aufgelöst und mit kaustischem Kali im schwachen Ueberschuss versetzt, wodurch das Toluidin abgeschieden wird, was dann auf der Flüssigkeit wie Oel schwimmt und beim Erkalten zu einer

strahlig krystallisirten Masse erstarrt. Nach dem Abwaschen der Mutterlauge mit kaltem Wasser lässt man es auf Löschpapier abtropfen. Dann wird es getrocknet und aus einer Retorte mit Vorlage rectificirt, worin das Toluidin zu einer Krystallmasse erstarrt.

Das Toluidin hat einen weinartigen, aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack, ganz ähnlich dem des Anilins. Es sinkt in reinem Wasser unter. Es schmilzt bei + 40°, siedet bei + 198° und lässt sich unverändert überdestilliren. Das übergehende Liquidum ist klar und bricht das Licht sehr stark, ehe es erstarrt. Es verflüchtigt sich allmälig in der Luft und ein in Salzsäure getauchter, daran gehaltener Stöpsel entwickelt weisse Dämpfe. Mit den Dämpfen von Wasser und Alkohol destillirt es äusserst leicht über. Es macht geröthetes Lackmuspapier schwach blau, färbt Dahlienpapier grün, aber es reagirt nicht auf Curcumapapier. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem, so dass es sich beim Erkalten in feinen Blättern wieder absetzt. Es löst sich in Alkohol und schiesst aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in grossen breiten Blättern an, welche die ganze Flüssigkeit anfüllen. Es löst sich auch leicht in Aether, Holzalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Aus seiner Lösung in Wasser wird es durch Aether ausgezogen.

In seinen Reactionen ist das Toluidin dem Anilin sehr ähnlich. Es färbt in einer sauren Auflösung Tannenholz und Hollundermark intensiv gelb. Dagegen wird es nicht blau durch un-

terchlorigsaure Kalkerde, wie Anilin, sondern es nimmt nur einen Stich ins Rothe an. Das Anilin wird durch Salpetersäure tief blau, das Toluidin dagegen tief roth. Chromsäure gibt damit einen rothbraunen Niederschlag, welcher chromsaures Toluidin zu sein scheint. Es entzündet sich auch nicht beim Vermischen mit fester Chromsäure. Mit Kupferoxydsalzen bildet es grüne krystallinische Niederschläge. Eisenoxyd fällt es in der Wärme. Mit salpetersaurem Silberoxyd vereinigt es sich zu einem weissen krystallinischen Niederschlag, und mit Platinchlorid und Palladiumchlorür vereinigt es sich zu orangegelben, krystallinischen Niederschlägen, welche ohne Zweifel den Verbindungen derselben Salze mit Ammoniak entsprechen.

Das Toluidin besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	78,53	14	78,38
Wasserstoff	8,61	18	8,39
Stickstoff	12,86	2	13,22

$= NH^3 + C^{14}H^{12}$. Seine Bildung aus salpetrigsaurem Toluidoxyd $= C^{14}H^{14}O + \dddot{N}$ gründet sich darauf, dass die salpetrige Säure ihre 3 Atome Sauerstoff gegen 3 Aequivalente Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoff vertauscht hat zu Ammoniak, während sich der Sauerstoff des Toluidoxyds mit 2 At. Wasserstoff aus dem Oxyd vereinigte, mit Zurücklassung von $C^{14}H^{12}$ als Paarling für das neugebildete Ammoniak. Bei diesem Austausch zwischen den Bestandtheilen der salpetrigen Säure und des Schwefelwasserstoffs sind 6 At. von dem letzteren zersetzt worden, auf die Weise, dass 3 At. ihren Wasserstoff zur Bildung

von Wasser gegeben haben, während der Wasserstoff von den drei anderen Atomen mit dem Stickstoff zusammengetreten ist, so dass für jedes Atom von dem gebildeten Toluidin 6 At. Schwefel ausgefällt worden sind.

Toluidinsalze. Die Salze von dieser Basis haben eine ähnliche ausgezeichnete Neigung zu krystallisiren, wie die Anilinsalze. Die Salze sind farblos und röthen Lackmuspapier. Im feuchten Zustande werden sie in der Luft bald rosenroth. Eine Lösung der Base in Alkohol erstarrt gewöhnlich zu einer krystallinischen Masse, wenn man eine Säure hineintropft. Aus der Lösung der Salze in Wasser wird das Toluidin durch Alkali in Gestalt eines krystallinischen Coagulums gefällt. Toluidinsalze.

Salzsaures Toluidin, Am€l + $C^{14}H^{12}$, krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in farblosen Schuppen, welche in der Luft rasch gelb werden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Es ist wasserfrei und lässt sich sublimiren.

Doppelsalz mit Platinchlorid. Fällt beim Vermischen beider Salze nieder, in Gestalt eines Brei's von orangegelben Krystallflittern. Es besteht aus Pt€l² + Am€l $C^{14}H^{12}$, ist ziemlich auflöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol und muss daher mit einem Gemenge von Alkohol und Aether ausgewaschen werden.

Schwefelsaures Toluidin. Aus einer Lösung des Toluidins in Aether fällt Schwefelsäure ein blendend weisses, krystallinisches Salz, welches sich schwierig in Alkohol und leicht in Wasser löst.

Zweifach-oxalsaures Toluidin, Åm $\ddot{C}^2$ + $C^{14}H^{12}$

$+ 2\dot{H}$, fällt nieder, wenn man eine Lösung von Toluidin in Alkohol mit Oxalsäure im Ueberschuss vermischt. Es bildet feine Nadeln, welche sich schwierig in kaltem Wasser auflösen, so wie auch in kaltem Alkohol, aber leichter, wenn beide siedend sind. In Aether ist es fast unlöslich. Es schmeckt sauer, salzig und brennend.

Verwandlungen des Toluidins.

Die Dämpfe des Toluidins bringen, wenn man sie über schmelzendes Kalium leitet, ein Feuer-Phänomen hervor, wobei Cyankalium gebildet wird.

Salpetersäure zersetzt es mit heftiger Entwickelung von Stickoxydgas. Aus der Lösung scheidet Wasser gelbe Flocken ab, welche in ihren Verhältnissen mit Pikrinsalpetersäure Aehnlichkeit haben, aber nicht genauer studirt sind.

Das Toluidin erhitzt sich mit Brom und entwickelt Bromwasserstoffsäure. Der Rückstand gibt beim Erhitzen ein Sublimat von weissen Nadeln, welche Brom enthalten. Sie sind basisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Nitranilin.

Hofmann und Muspratt erwähnen zuletzt noch ganz kurz einer Salzbasis, welche sie *Nitranilin* nennen. Sie wird erhalten, wenn man Binitrobenzid (Deville, Jahresb. 1843, S. 361) mit Schwefelammonium behandelt. Die Einzelheiten der Bereitung sind in einer späteren Abhandlung [1]) angegeben worden.

Sie haben eine Methode gefunden, nach welcher das Binitrobenzid leicht und in Menge hervorzubringen ist. Deville's Bereitungsmethode aus Benzin durch Kochen mit Salpetersäure gibt sehr wenig und erst nach längerem Kochen. Es

1) Ann. der Ch. und Pharm. LVII, 215.

bildet sich sogleich, wenn man Benzin, $C^{12}H^{12}$, oder salpetrigsaures Benzidoxyd (Nitrobenzid), $C^{12}H^{10}O + \ddot{N}$, in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zu gleichen Theilen tropft. Lässt man dann das Gemische einige Minuten lang kochen, so erstarrt es beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, aus dem die freie Säure leicht ausgewaschen werden kann. Eine einzige Umkrystallisirung aus Alkohol reicht hin, die Verbindung vollkommen rein in langen, nadelförmigen Prismen zu bekommen.

Sie haben diesen Körper einer neuen Analyse unterworfen und daraus die Zusammensetzung in einer Art berechnet, welche so wohl mit ihrer als auch mit Deville's Analyse besser übereinstimmt, als die von dem letzteren berechnete Formel. Ihre Analyse gab:

	Gefund.	At.	Berechn.	Deville's Analyse.
Kohlenstoff	43,26	12	42,77	42,70
Wasserstoff	2,42	8	2,37	2,56
Stickstoff	—	4	16,82	17,10
Sauerstoff	—	8	38,04	38,64

$= C^{12}H^{8}O^{2} + 2\ddot{N}$. Sie nennen es daher *Dinitrobenzol*, aber sie betrachten diese Zusammensetzung nach metaleptischen Gründen.

Man löst das Dinitrobenzol in wasserfreiem Alkohol, sättigt die Lösung mit Ammoniakgas, wodurch sie eine dunkelrothe Farbe annimmt, und leitet Schwefelwasserstoff hinein. Dabei setzt sich Schwefel in Krystallen ab; man setzt das Einleiten fort, bis sich nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff wenig Schwefel mehr absetzt. Die Lösung enthält dann nur noch sehr wenig von dem zuerst aufgelöstem Körper unzersetzt.

$+ 2\dot{H}$, fällt nieder, wenn man e[illegible]
Toluidin in Alkohol mit Oxalsäu[illegible]
vermischt. Es bildet feine N[illegible]
schwierig in kaltem Wasser [illegible]
in kaltem Alkohol, aber le[illegible]
dend sind. In Aether i[illegible]
schmeckt sauer, salzig [illegible]

Verwandlungen des Toluidins.

Die Dämpfe des T[illegible] [illegible]e Lö[illegible]
sie über schmelzend[illegible] [illegible] in zolllang[illegible]
Phänomen hervor, [illegible]

Salpetersäure [illegible] setzt, welche [illegible]
lung von Stick[illegible] [illegible]n Mal umkrystalli[illegible]
det Wasser g[illegible] Wasser lässt einen brau[illegible]
Verhältnisse[illegible] körper zurück.
keit haben [illegible] bildet, wie wir gesehen haben

Das T[illegible]ormige Krystalle, hat kalt keinen
wickelt [illegible]cht aber in der Wärme eigenthümlich
beim F[illegible]n, entfernt dem Anilin ähnlich. E[illegible]
welch[illegible]ckt brennend, süss, schmilzt bei $+110^0$ z[illegible]
lich [illegible] tief gelben Liquidum, und verdunstet, ei[illegible]

Nitranilin.

[illegible] gelben Dampf bildend, der sich in pracht-
voll irisirenden Blättern condensirt. Es kann in einer Flasche sublimirt werden, wenn man diese mit dem unteren Theile in die Wärme eines Wasserbades stellt. Bei $+ 285^0$ kommt es ins Sieden, destillirt dann unverändert über und erstarrt beim Erkalten zu einer grobblättrig angeschossenen Masse. Es kann entzündet werden, brennt mit leuchtender russender Flamme, sinkt in Wasser unter, und zeigt keine alkalische Reaction auf die empfindlichsten Pflanzenfarben. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, aber es löst sich ziemlich gut in siedendem. Alkohol löst es ebenfalls auf und setzt es in haarfeine Krystallen

...t sich auch in Aether, schiesst
...egelmässig an.
...en auf und wird daraus
...cken gefällt, welche
... ausgemacht wer-
...ie auch Tannen-
...durch unter-
...s besteht aus:

		Atome	Berechnet
		12	52,05
	...,54	12	4,33
	20,52	4	20,47
	22,69	4	23,14

$C^{12}H^{6}O + \ddot{N}$. Es besteht also aus ...iak, gepaart mit einem salpetrigsaurem ...lz von demselben Radical, dessen Chlorür ...romür Paarlinge für Chloranilin und Brom... bilden, und weiter unten werden wir eine ... kennen lernen, worin das Ammoniak dieses ...al selbst zum Paarling hat.

...ofmann und Muspratt betrachten es nach ...eptischen Gesichtspunkten $= C^{12} \frac{H^6}{\ddot{N}} N^2$, und ...undern sich mit Grund, dass eine so beschaf... Zusammensetzung basische Eigenschaften ha... kann.

...Es bildet Salze mit Säuren, welche sämmtlich ...er reagiren, und welche den gewöhnlichen Zu...s von Wasserstoff oder von Wasserstoff und ...erstoff enthalten. Ueber ihren Geschmack ist ...ts angeführt worden.

Salzsaures Nitranilin, $Am\text{Cl} + C^{12}H^{6}O\ddot{N}$, ...ird durch Auflösen der Base in der Säure erhal-

Wird die Flüssigkeit nun mit Salzsäure versetzt, so schlägt sich, hauptsächlich beim Erkalten, noch mehr Schwefel nieder, gemengt mit unzersetztem Dinitrobenzol. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt Kali einen braunen Körper aus, welcher sich am Boden ansammelt und wie ein Harz aussieht. Man wäscht mit kaltem Wasser alles Kali aus, und kocht ihn dann mit Wasser. Man erhält eine orangegelbe Lösung, welche beim Erkalten das Nitranilin in zolllangen, gelben, glänzenden Nadeln absetzt, welche aus siedendem Wasser noch ein Mal umkrystallisirt werden. Das siedende Wasser lässt einen braunen, harzähnlichen Körper zurück.

Das Nitranilin bildet, wie wir gesehen haben, gelbe, nadelförmige Krystalle, hat kalt keinen Geruch, riecht aber in der Wärme eigenthümlich, aromatisch, entfernt dem Anilin ähnlich. Es schmeckt brennend, süss, schmilzt bei + 110° zu einem tief gelben Liquidum, und verdunstet, einen gelben Dampf bildend, der sich in prachtvoll irisirenden Blättern condensirt. Es kann in einer Flasche sublimirt werden, wenn man diese mit dem unteren Theile in die Wärme eines Wasserbades stellt. Bei + 285° kommt es ins Sieden, destillirt dann unverändert über und erstarrt beim Erkalten zu einer grobblättrig angeschossenen Masse. Es kann entzündet werden brennt mit leuchtender russender Flamme, sinkt in Wasser unter, und zeigt keine alkalische Reaction auf die empfindlichsten Pflanzenfarben. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, aber es löst sich ziemlich gut in siedendem. Alkohol löst es ebenfalls auf und setzt es in haarfeinen Krystallen

wieder ab. Es löst sich auch in Aether, schiesst aber daraus weniger regelmässig an.

Es löst sich in Säuren auf und wird daraus durch Alkali in gelben Flocken gefällt, welche aus mikroscopischen Krystallen ausgemacht werden. Es färbt die Oberhaut so wie auch Tannenholz gelb, aber es wird nicht blau durch unterchlorigsaure Kalkerde, wie Anilin. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,25	12	52,05
Wasserstoff	4,54	12	4,33
Stickstoff	20,52	4	20,47
Sauerstoff	22,69	4	23,14

$= NH^3 + C^{12}H^6O + \ddot{N}$. Es besteht also aus Ammoniak, gepaart mit einem salpetrigsaurem Oxydsalz von demselben Radical, dessen Chlorür und Bromür Paarlinge für Chloranilin und Bromanilin bilden, und weiter unten werden wir eine Basis kennen lernen, worin das Ammoniak dieses Radical selbst zum Paarling hat.

Hofmann und Muspratt betrachten es nach metaleptischen Gesichtspunkten $= C^{12} \genfrac{}{}{0pt}{}{H^6}{\ddot{N}} N^2$, und verwundern sich mit Grund, dass eine so beschaffene Zusammensetzung basische Eigenschaften haben kann.

Es bildet Salze mit Säuren, welche sämmtlich sauer reagiren, und welche den gewöhnlichen Zuschuss von Wasserstoff oder von Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Ueber ihren Geschmack ist nichts angeführt worden.

Salzsaures Nitranilin, $AmCl + C^{12}H^6O\ddot{N}$, wird durch Auflösen der Base in der Säure erhal-

ten, wobei die Farbe verschwindet. Das Salz krystallisirt nach dem Verdunsten in perlmutterglänzenden Schuppen. Es ist sehr leicht löslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol.

Doppelsalz mit Platinchlorid ist leicht löslich in Wasser, aber es schlägt sich krystallinisch und gelb nieder, wenn man beide Salze in Alkohol auflöst und dann vermischt. Es ist jedoch so leicht löslich in Alkohol, dass es mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen werden muss. Bei der Untersuchung zeigt es einen Gehalt von 28,62 Procent Platin, welcher nach der Rechnung 28,66 Proc. betragen müsste.

Saures oxalsaures Nitralin, $\dot{A}m\ddot{C}C^{12}H^{6}O\ddot{N} + \dot{H}\ddot{C} + 2\dot{H}$, fällt in gelblichen Krystallen nieder, wenn man eine Lösung von Nitranilin in Alkohol mit einer Lösung von Oxalsäure ebenfalls in Alkohol vermischt. Es muss mit Aether gewaschen werden. Mehr Salze davon sind nicht untersucht worden.

Wird das Nitranilin mit Brom vermischt, so erhitzt es sich damit, indem Bromwasserstoffsäure entwickelt wird, und indem es sich in eine harzähnliche Masse verwandelt, welche aus einer Lösung in siedendem Alkohol in gelblichen Krystallen anschiesst. Sie ist nicht analysirt worden. Mit Säuren vereinigt sie sich nicht.

Eine fast noch merkwürdigere künstliche Salzbasis ist von Fownes [1]) dargestellt worden, welcher sie *Furfurin* (von Furfur, Kleie) nennt.

Furfurin. Es hatte ihm Jemand ein flüchtiges Oel zur Untersuchung mitgetheilt, welches angeblich aus

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIV, 52.

Kleie durch Schwefelsäure hervorgebracht worden war. Es war braun und zähe, wurde aber bei der Rectification mit Wasser dünnflüssig und nur wenig gelblich. Die Versuche mit diesem Oel riefen Döbereiners künstliches Ameisenöl ins Gedächtniss zurück, welches als Nebenproduct bei der Bereitung der Ameisensäure durch Destillation von Zucker mit Schwefelsäure, Wasser und Braunstein erhalten wird.

Um dieses Oel zu erhalten, vermischte Fownes 2 Pfund Hafermehl, 2 Pfund Wasser und 1 Pfund Schwefelsäure in einer Destillirblase, erhitzte unter Umrühren, bis die Masse durch Auflösen der Stärke dünnflüssig geworden war. Dann wurde der Helm aufgesetzt und destillirt, bis das Uebergehende nach schwefliger Säure roch. Darauf wurde wieder 1 Pfund Wasser zugesetzt und die Destillation wiederholt, bis das Uebergehende wieder stark nach schwefliger Säure roch. Was dann übergegangen war, wurde mit Kalkhydrat neutralisirt, um schweflige Säure und Ameisensäure zu sättigen, und dann rectificirt, wobei mit dem Wasser eine geringe Portion von einem gelben schweren Oel überging, welches dieselbe Beschaffenheit hatte, wie das ihm zugesandte. Dieses flüchtige Oel war dann die Grundlage für die neue Base. Wir wollen es *Kleienöl* nennen.

Das Kleienöl ist farblos oder gelblich, hat einen Geruch, der zwischen dem von Bittermandelöl und Zimmtöl steht, aber ohne angenehm zu sein. Sein specif. Gewicht ist 1,168 bei $+ 15^{o},6$. Sein Siedepunkt ist $+ 161^{o},66$. Es hat eine grosse Neigung, sich in der Luft höher zu oxydiren, wodurch es in wenigen Stunden gelb

wird, darauf wird es braun, zuletzt fast schwarz und zähe. Es nimmt Wasser auf und in dieser Form erhält es sich besser in der Luft, so dass es nur gelb wird. In kaltem Wasser ist es nicht so unbedeutend löslich. Von Alkohol wird es in grosser Menge aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schöner purpurrother Farbe auf und Wasser fällt es unverändert wieder aus. In der Wärme schwärzt es sich durch die Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure. Concentrirte Salzsäure schwärzt es ebenfalls. Salpetersäure verwandelt es mit Heftigkeit in Oxalsäure. Kalihydrat löst es langsam mit brauner Farbe auf und verwandelt es in ein Harz, welches durch Säuren ausgefällt werden kann. Kalium wirkt kalt wenig auf das wasserfreie Oel ein, aber in der Wärme explodirt es damit. Schüttelt man es mit seiner 5 bis 6fachen Volummenge Ammoniak zusammen, so vereinigt es sich allmälig damit zu einer aufgequollenen, gelbweissen festen Masse, welche in kaltem Wasser ganz unauflöslich ist, aber schmelzbar und entzündlich ist.

Das Oel wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	62,14	15	62,50
Wasserstoff	4,21	12	4,17
Sauerstoff	33,62	6	33,33

$= C^{15}H^{12}O^{6}$.

Die feste Verbindung mit Ammoniak bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,66	15	67,43
Wasserstoff	4,52	12	4,47
Stickstoff	10,54	2	10,48
Sauerstoff	18,28	3	17,92

= $C^{15}H^{12}N^{2}O^{3}$. Bei der Vereinigung des Ammoniaks mit dem Oel hat also 1 At. von dem letzteren 1 Aequivalent Ammoniak aufgenommen, wobei 3 At. Wasser gebildet und aus der Verbindung ausgetreten sind. Fownes glaubt, dass der Stickstoff in Gestalt von Amid darin enthalten sei.

Diese Verbindung löst sich in Alkohol und Aether, und sie kann aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Büscheln von kurzen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Besser krystallisirt und farbloser erhält man sie, wenn man das Oel bis zur Sättigung in Wasser und Ammoniak auflöst, und die Lösung in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlässt, woraus sie dann in dem Maasse, als sie sich bildet, anschiesst. Diese Verbindung ist nicht sehr fest. Durch Kochen sowohl mit Wasser als mit Alkohol wird Ammoniak abgeschieden und das Oel wieder gebildet. Dies geschieht mit der Zeit selbst in feuchter Luft. Säuren zersetzen sie augenblicklich, indem sie ein Ammoniumoxydsalz bilden und das Oel abscheiden. Aber ganz anders verhält es sich, wenn man kaustisches Kali darauf wirken lässt. Beim Kochen mit einer grösseren Menge verdünnten kaustischen Kali's wird es ohne die geringste Entwickelung von Ammoniak aufgelöst, und aus der erkaltenden Lösung setzt es sich in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln ab, welche dieselbe procentische Zusammensetzung, wie der aufgelöste Körper, haben, die aber ganz andere Eigenschaften besitzen, und die neue Salzbasis, das *Furfurin*, ausmachen.

Um diese Basis völlig rein zu bekommen,

schreibt Fownes vor, die im luftleeren Rau
getrocknete Verbindung des Oels mit Ammoni
in einem Glaskolben mit einer siedenden verdün
ten Kalilauge zu übergiessen und damit 10 b
15 Minuten lang zu kochen, wobei die Ma
theils zu einem gelblichen Oel schmilzt und the
aufgelöst, aber alles in Furfurin verwandelt wi
Nach dem Erkalten, wobei sich auch alles A
gelöste wieder absetzt, wird das Furfurin dur
Abwaschen gehörig von Kali befreit und in ein
siedenden verdünnten Lösung von Oxalsäure, we
che diese Säure in einem grossen Ueberschu
enthält, aufgelöst. Die Lösung wird siedend fi
trirt, worauf sie beim Erkalten zweifach-oxa
saures Furfurin in gefärbten Krystallen absetz
Man löst diese in siedendem Wasser wieder a
und entfärbt die Lösung mit durch Salzsäure g
reinigter und gut ausgewaschener Knochenkohl
worauf sie, siedend filtrirt, farblose Krystalle v
saurem oxalsaurem Furfurin gibt. Diese löst m
dann in der 90 bis 100fachen oder noch gr
sseren Menge von siedendem Wasser, welches m
kaustischem Ammoniak im Ueberschuss versetz
worden ist, auf, filtrirt die Lösung, wenn es e
forderlich ist, noch siedend heiss und lässt si
dann erkalten, wobei sie das Furfurin in farbl
sen Krystallen absetzt, welche dann mit kalte
Wasser gut ausgewaschen werden, bis sie a
Platinblech ohne Rückstand verbrennen, ein Be
weis, dass kein Kali mehr darin vorhanden ist.

Das Furfurin hat keinen Geruch und wenig
Geschmack, schmilzt bei + 100° zu einem farb-
losen, ölartigen Liquidum, welches beim Erkal-
ten zuerst weich bleibt, wie ein Harz, aber nach-

ser erhärtet und krystallinisch wird. Beim star- Erhitzen in der Luft entzündet es sich, ver- rennt mit rusender, röthlicher Flamme und mit rücklassung von wenig Kohle. In der Luft ist . unveränderlich. Auf Pflanzenfarben reagirt es rk alkalisch. Es löst sich in 135 Theilen sie- den Wassers und schiesst daraus beim Erkal- vollständig in langen Nadeln wieder an, höchst lich dem Caffein. In der Mutterlauge bleibt enig oder nichts aufgelöst. In Alkohol und Ae- r ist es leicht löslich und schiesst bei deren iwilliger Verdunstung in schönen seideglänzen- Krystallen an. Mit Säuren vereinigt es sich neutralen Salzen. Durch Alkalien, selbst durch moniak wird es daraus niedergeschlagen. Wird aber mit einer Lösung von Salmiak gekocht, wird Ammoniak mit den Wasserdämpfen aus- trieben, indem das Furfurin an die Stelle des moniaks tritt. Das Furfurin fällt nicht die lze von Eisenoxydul, Kupferoxyd und Silber- yd. Eine Lösung von Furfurin wird auch nicht rch Galläpfelinfusion gefällt.

Furfurinsalze. Das Furfurin vereinigt sich it Säuren in einem solchen Verhältnisse, dass h mit 1 At. Säure eine Quantität Furfurin ver- nigt, welche 2 Aequivalente Stickstoff enthält. ine empirische Formel ist also $C^{30}H^{24}N^{4}O^{6}$. raus folgt dann die Formel $NH^{3} + C^{30}H^{18}N^{2}O^{6}$. eber die rationelle Formel des Paarlings kann türlicherweise nichts geschlossen werden. Aber ist wahrscheinlich genug, dass, sowohl in die- r als auch in anderen Basen, welche 2 Aequi- lente Stickstoff enthalten, das Aequivalent, wel- ches dem Paarling angehört, darin entweder als

Amid, oder, wie wir beim Nitranilin gesehen haben, in Gestalt eines salpetrigsauren oder salpetersauren Salzes enthalten ist.

Die Furfurinsalze schmecken sehr bitter, aber weniger als z. B. die Chininsalze. Sie zersetzen sich nicht bei der Aufbewahrung in Berührung mit Luft.

Salzsaures Furfurin, $\text{Am Cl} + C^{30}H^{18}N^{2}O$ wird erhalten, wenn man verdünnte Salzsäure mit der Basis sättigt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Es krystallisirt in Büscheln von seideglänzenden Nadeln, welche 2 At. Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber weniger leicht wenn das Wasser freie Salzsäure enthält.

Doppelsalz mit Platinchlorid wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz mit Platinchlorid vermischt, wobei es einen hellgelben, krystallinischen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag bildet, der aus 1 At. von jedem Salz besteht. Es schmilzt beim Erhitzen, bläht sich dann ungewöhnlich stark auf, wenn es sich zersetzt und riecht dabei ammoniakalisch.

Doppelsalz mit Quecksilberchlorid schlägt sich mit weisser Farbe nieder, wenn man beide Salze vermischt.

Salpetersaures Furfurin, $\dot{A}m\ddot{\ddot{N}} + C^{30}H^{18}N^{2}O$ krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, höchst glänzenden Krystallen, welche Krystallwasser enthalten, was sie in der Luft durch Verwittern verlieren, wobei das Salz wasserfrei zurückbleibt. Es ist leicht löslich in reinem Wasser, welches Salpetersäure enthält.

Oxalsaures Furfurin. Das *neutrale* ist leicht

löslich und schiesst in Büscheln von Nadeln an. Das *zweifache* ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber es löst sich in siedendem und schiesst daraus in dünnen, durchsichtigen Tafeln an, welche sich nicht in der Luft verändern. Es reagirt stark sauer und besteht aus 1 At. von dem neutralen Salze und 1 At. $\dot{H}\ddot{C}$, ohne Krystallwasser.

Essigsaures Furfurin ist so leicht löslich, dass man es schwierig in Krystallen erhalten kann.

Die Resultate dieser Versuche sind von besonders grossem Werth, sowohl wegen der neuen Base, welche sie uns kennen lehren, als auch und insbesondere, weil sie uns zeigen, wie dieselbe unter unseren Augen aus Ammoniak und dem damit verbundenen Paarling zusammengesetzt wird, und sie macht, gleichwie die Basen aus dem Senföl, einen von den handgreiflichen synthetischen Beweisen aus, dass diese Art von vegetabilischen Salzbasen sämmtlich aus gepaartem Ammoniak bestehen.

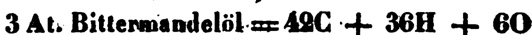
Ich erwähnte im vorigen Jahresb. S. 537, einer von Laurent neu entdeckten künstlichen Salzbasis, welcher er den weniger gut gewählten Namen Amarin gegeben hatte, welchen Namen ich aus dort angeführten Gründen, in Pikramin zu verändern vorgeschlagen habe. Dieselbe Basis ist, wie es scheinen will ohne Kenntniss von Laurent's Versuchen, auch von Fownes [1]) entdeckt worden, welcher sie *Benzolin* genannt hat, ein eben so wenig gut gewählter Name, wie Amarin. Fownes' Untersuchungen hängen nahe mit denen über das Furfurin zusammen. Ich will aus seiner Abhandlung die Resultate anführen, ohne Rück-

Pikramin, (Amarin, Benzolin).

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIV, 363.

Rücksicht auf die im vorigen Jahresberichte von Laurent angegebenen.

Bekanntlich vereinigt sich Ammoniak allmälig mit Bittermandelöl zu einem krystallisirten Körper, ganz so wie dieses mit dem im Vorhergehenden angeführten Kleienöl stattfindet. Diese krystallisirte Verbindung des Bittermandelöls war schon längst bekannt und wurde von Laurent Hydrobenzamid (Jahresb. 1838, S. 289) genannt. Drei Atome Bittermandelöl sind darin mit 2 Aequivalenten Ammoniak auf eine solche Weise verbunden, dass der ganze Gehalt an Sauerstoff in dem Oel und an Wasserstoff im Ammoniak, oder ein demselben entsprechender aus dem Oel, als Wasser ausgetreten ist, so dass man aus


3 At. Bittermandelöl $= 42C + 36H + 6O$


2 Aeq. Ammoniak $= 12H + 2N$


$= 42C + 48H + 6O + 2N$

erhält.


1 At. Hydrobenzamid $= 42C + 36H + 2N$


6 At. Wasser $= 12H + 6O$


$= 42C + 48H + 6O + 2N$

Wie auch das Hydrobenzamid zusammengesetzt betrachtet werden mag, so scheint doch so viel wahrscheinlich zu sein, dass es eine Verbindung von Amid mit Kohlenwasserstoff ist, z. B. $NH^2 + C^{21}H^{14}$. Denn sobald man es mit einer Säure behandelt, bekommt man nach Fownes ein Ammoniumoxydsalz und wieder hergestelltes Bittermandelöl.

Nach den im vorigen Jahresberichte angeführten Versuchen von Laurent will es jedoch scheinen, als ginge wenigstens ein Theil davon,

vielleicht mit der Zeit und durch den Einfluss eines Ammoniak-Ueberschusses in die festere Verbindung Pikramin über.

Aber auf diese amidartige Verbindung übt kaustisches Alkali dieselbe Wirkung aus wie auf das mid von dem Kleienöl. Dadurch entsteht die se Pikramin, zwei Atome von dem Amid vernigen sich zu 1 At. Basis, welche 2 Aequivante Stickstoff enthält, ohne dass das wechselitige Verhältniss der Bestandtheile verändert ist, er wahrscheinlich hat eine bedeutende Veränrung in der relativen Anordnung derselben stattfunden.

Das Hydrobenzamid muss jedoch einige Stunen lang mit verdünnter Kalilauge gekocht weren, wobei sich einige bräunliche, krystallinihe Flocken zeigen, während der grösste Theil einem harzähnlichen Kuchen schmilzt, welcher el härter und schwerer schmelzbar ist als das ydrobenzamid. Dieser Kuchen ist nun das Piamin, welches dadurch rein erhalten wird, dass n es in Säuren löst, die Lösung mit Thierkohle tfärbt, das Salz krystallisirt, in siedendem Wasr wieder auflöst und durch Alkali ausfällt.

Das Pikramin wird dann aus seiner Lösung siedendem Alkohol in glänzenden, farblosen, rchsichtigen, vierseitigen Prismen erhalten. In ckner Form wird es durch Reiben stark elekisch. Streicht man ein wenig Pulver davon mit em Spatel auf Papier, so breitet es sich über s ganze Papier aus. Es schmilzt bei + 100° d erstarrt glasähnlich durchsichtig, ohne kryllinisch zu werden. Es lässt sich ohne besonren Rückstand überdestilliren, aber das Destil-

lat ist nicht mehr Pikramin. Es ist wenig oder nicht löslich in Wasser, aber es löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether, durch deren Verdunstung es krystallisirt erhalten wird. Die Lösung reagirt alkalisch. Aus seiner Lösung in Säuren wird das Pikramin durch Ammoniak in Gestalt eines weissen Coagulums gefällt.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,38	42	84,56
Wasserstoff	6,12	36	6,04
Stickstoff	9,12	4	9,40
	99,38		

$= NH^3 + C^{42}H^{30}N^2$. Man könnte vermuthen die rationelle Zusammensetzung des Paarlings sei $= NH^2 + C^{42}H^{26}$.

Die *Salze des Pikramins* sind im Allgemeinen, so weit sie bekannt sind, schwerlöslich. Das essigsaure Salz von diesen ist das einzige leicht lösliche.

Salzsaures Pikramin, $Am\,Cl + C^{42}H^{30}N^2$, ist sehr schwer löslich, selbst in siedendem Wasser, woraus es in glänzenden, farblosen Nadeln anschiesst, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure verwittern und zu Pulver zerfallen, wobei sie 1 At. Wasser verlieren.

Mit Platinchlorid bildet es ein gelbes, unlösliches Doppelsalz.

Schwefelsaures Pikramin ist schwerlöslich. Es krystallisirt aus einer warmen etwas sauren Auflösung in schönen farblosen Prismen, ähnlich denen der Oxalsäure.

Salpetersaures Pikramin ist eben so schwer-

lich und schiesst in kleinen wenig glänzenden rystallen an, die sich nicht in der Luft verändern.

Essigsaures Pikramin trocknet zu einer gum- ähnlichen, etwas klebenden Masse ein.

Bei der trocknen Destillation gibt das Pikra- in Ammoniak, ein sehr flüchtiges Oel, welches nlich wie Benzin riecht, und einen krystallini- hen Körper, der den grössten Theil ausmacht. Wird dieser krystallinische Körper durch Pressen wischen Löschpapier von dem Oel befreit und nn in siedendem Alkohol aufgelöst, so schiesst r beim Erkalten daraus wieder an. Er hat kei- en Geschmack, schmilzt leicht und erstarrt beim kalten strahlig krystallinisch. Er kann zu fe- ähnlichen Krystallen sublimirt werden, welche r Benzoësäure ähnlich aussehen. Er ist unlös- h in Wasser, selbst mit einem Zusatz von Säure er Alkali. Von kaltem Alkohol wird er schwer, er leichter von siedendem aufgelöst. Fownes nnt ihn *Pyrobenzolin*. Er wurde zusammenge- tzt gefunden aus:

Verwandlungen des Pikramins.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,21	21	85,1
Wasserstoff	5,38	16	5,4
Stickstoff	9,11	2	9,5

Man könnte vermuthen, dass er eine amidar- e Verbindung sei $= NH^2 + C^{21} H^{12}$.

Das Pikramin gibt bei der Destillation mit hwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali nzoësäure. Salpetersäure bringt damit eben- lls Benzoësäure hervor.

Zinin [1]) hat eine neue künstliche Salzbasis

Bencidin.

1) Jahrb. f. pract. Chem. XXXV, 93.

entdeckt, welcher *Benzidin* nennt. Sie wird aus Stickstoffbenzid = $C^{12}H^{10}N^{2}$ erhalten, wenn man dieses in Alkohol auflöst und die Lösung mit Ammoniakgas sättigt. Dabei bildet sich eine orangerothe Flüssigkeit, in welche Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird, bis die Farbe zuletzt nur noch gelb ist. Nun setzen sich gelbe Krystalle ab, und man erhitzt dann die Flüssigkeit bis zum Sieden, wodurch sich diese Krystalle mit brauner Farbe wieder auflösen. Während des Kochens schlägt sich viel pulverförmiger Schwefel nieder, die braune Farbe verschwindet, und die Flüssigkeit wird zuletzt nur blass rothgelb. Dann filtrirt man sie von dem gefällten Schwefel ab, worauf sich beim Erkalten silberglänzende, gelbweisse Krystallblätter daraus absetzen. Diese Krystalle zeigen unter einem Mikroscope stärker gefärbte Einmengungen, so wie auch ihre Farbe bei der Aufbewahrung allmälig tiefer wird. Diese Krystalle werden in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösung noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, wobei sich schwefelsaures Benzidin daraus niederschlägt.

Dabei bildet sich ein weisser, pulverförmiger, sowohl in Wasser als auch in Alkohol fast völlig unlöslicher Niederschlag, der mit Spiritus ausgewaschen wird, bis sich dieser nicht mehr damit färbt. Das gewaschene Pulver wird in siedendem verdünntem kaustischen Ammoniak aufgelöst, woraus dann beim Erkalten seideglänzende, weisse Schuppen anschiessen, welche die neue Salzbasis Benzidin sind.

Das Benzidin hat keinen Geruch, aber in Auflösung einen starken pfefferartig beissenden Ge-

schmack. Es verändert sich nicht in der Luft, elbst nicht bei + 100°, wiewohl es in dieser Temperatur seinen Glanz verliert. Bei + 108° hmilzt es zu einem fast farblosen Liquidum, elches bei + 100° wieder erstarrt zu einer weien krystallinischen Masse, die einen Stich ins aune hat. In höherer Temperatur wird es parll zersetzt, die Farbe wird dunkler, indem ein n brenzlichen Producten braunes Benzidin in ssiger Form überdestillirt, mit Zurücklassung n Kohle in der Retorte. Es ist ein wenig lösh in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem d schiesst daraus wieder an, so dass die Masse durch erstarrt. Noch löslicher ist es in Alkol und am löslichsten in Aether. Es bildet kryllisirende Salze mit Säuren und wird daraus wohl durch kohlensaure als auch kaustische Allien gefällt.

Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zummengesetzt gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	78,20	12	78,12
Wasserstoff	6,69	12	6,51
Stickstoff	14,79	2	15,37

$= NH^3 + C^{12}H^6$.

Hierbei verdient bemerkt zu werden, dass das enzidin Ammoniak ist, gepaart mit dem Radical s Chlorürs und Bromürs im Chloranilin und omanilin, und in dem salpetrigsauren Salz, weles der Paarling im Nitranilin ist, wie aus der lgenden Uebersicht zu ersehen ist:

Benzidin	NH^3	$+ C^{12}H^6$
Chloranilin	„	$+ C^{12}H^6Cl$
Bromanilin	„	$+ C^{12}H^6Br$
Nitranilin	„	$+ C^{12}H^6O + \ddot{N}$.

Benzidinsalze. Das Benzidin bildet farblose Salze. Wie sie schmecken, ist nicht angeführt worden. Einige darunter sind fast unlöslich. Die Benzidinsalze bekommen, wenn man sie in Wasser auflöst und Chlorgas hineinleitet, für einen Augenblick eine indigblaue Farbe, welche bald darauf in Rothbraun übergeht, indem sich ein zinnoberrothes Pulver in Menge daraus niederschlägt, was unlöslich in Wasser ist, sich aber in Alkohol auflöst. Bei den Salzen findet der gewöhnliche Zuschuss von 1 Aequivalent Wasserstoff in den Haloidsalzen und von 1 At. Wasser in den Sauerstoffsalzen statt.

Salzsaures Benzidin, $AmCl + C^{12}H^6$, wird durch Sättigung der Säure mit der Base erhalten. Es krystallisirt in dünnen, rhombischen, silberglänzenden Tafeln, welche sich in der Luft gut erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether. In Berührung mit Aether wird es, wenn freie Salzsäure vorhanden ist, grün, und verliert seine Krystallform und wird zersetzt. Es verträgt $+ 100^0$ ohne verändert zu verden.

Das *Doppelsalz mit Platinchlorid* wird erhalten, wenn man beide Salze vermischt. Es bildet ein gelbes, glänzendes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, und welches aus $PtCl^2 + AmCl\ C^{12}H^6$ besteht. Es wird im Kochen leicht zersetzt, ist nicht löslich in Alkohol und Aether, und wird es mit diesen erhitzt, so verwandelt es sich in ein dunkles violettes Pulver.

Das *Doppelsalz mit Quecksilberchlorid* ist leicht

löslich in Wasser und Alkohol, und schiesst in glänzenden Blättern oder platten Nadeln an.

Schwefelsaures Benzidin, $\dot{A}m\ddot{S} + C^{12}H^{6}$, ist ein selbst im siedenden Wasser und Alkohol unlösliches Salz, wodurch die Reinigung dieser Base sehr erleichtert ist. Das Salz ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und schiesst daraus in Gestalt einer strahlig krystallisirten Masse an, in dem Maasse, wie die Säure Wasser aus der Luft anzieht. Selbst wenn man ein wenig Wasser hinzusetzt und das Gemische erhitzt, so dass sich das gefällte Salz wieder auflöst, so wird es beim Erkalten krystallisirt erhalten.

Salpetersaures Benzidin krystallisirt in rectangulären Tafeln. Das Salz verträgt nicht die Einwirkung von freier Salpetersäure, so dass es schwierig ist, selbst verdünnte Salpetersäure zu sättigen, ohne Zerstörung des Salzes. Der Ueberschuss an Salpetersäure zerstört die Base und dadurch entsteht ein rothbrauner Niederschlag und eine Lösung, die durch Ammoniak blutroth wird, indem sich noch mehr von dem braunen Körper daraus abscheidet.

Phosphorsaures Benzidin ist eben so sehr schwer löslich, wie das schwefelsaure, und es schlägt sich, je nach der ungleichen Verdünnung, in feinen Schuppen oder als ein Krystallmehl nieder.

Oxalsaures Benzidin bildet ein schwer lösliches Salz, welches in Büscheln von feinen Nadeln krystallisirt erhalten wird Es ist schwer löslich, auch in Alkohol.

Weinsaures Benzidin ist leicht löslich in Wasser und schiesst in grossen, weissen Tafeln an.

Essigsaures Benzidin krystallisirt in silber-

glänzenden Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht auflösen.

Benzoësaures Benzidin krystallisirt in Büscheln von Nadeln, und ist weit löslicher, als Säure und Base für sich.

Phosphorhaltige Basis.

Paul Thénard [1]) hat dadurch, dass er Methylchlorür in Dampfform über Phosphorcalcium leitete, verschiedene Phosphorverbindungen erhalten, welche er aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Phosphor nach Art der organischen Natur zusammengesetzt betrachtet. Darunter befindet sich eine flüssige, welche zwischen $+ 40^0$ und $+ 41^0$ kocht, und welche aus $C^6H^{18}P^2$ besteht. Sie soll eine Salzbase sein und mit Säuren neutrale Salze geben, aus denen sie durch Alkali wieder abgeschieden wird. Thénard glaubt, dass der Phosphor hier die Rolle des Stickstoffs spiele, und dass die Base aus $PH^3 + C^6H^{12}$ zusammengesetzt sei. In der Luft wird sie zu einer Säure oxydirt, mit der sich ein unzerstörter Theil von der Basis zu einem Salz verbindet. Die Angabe ist nur kurz und vorläufig mitgetheilt. Ich werde also in Zukunft wieder darauf zurückkommen, wenn die Untersuchung vollendet und beschrieben sein wird. Die Existenz des Kakodyls spricht dafür, dass es ähnliche Verbindungen auch von Phosphor geben muss, und dies kann daher von sehr grossem Interesse werden.

Neutrale Pflanzenstoffe. Zucker. Fermentation glucosique.

Bouchardat [2]) hat versucht, Verwandlungen der Stärke, Gummi, Milchzucker u. s. w. in Traubenzucker durch einen eigenthümlichen Gährungspro-

---

1) L'Institut, Nr. 602. p. 255.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 61.

cess hervorzubringen, welchen er *Fermentation glucosique* nennt. Allerdings können alle chemischen Verwandlungen, welche nicht auf directen Auswechselungen der Bestandtheile beruhen, als Gährungsprocesse betrachtet werden, aber einen eigentlichen Gewinn kann die Wissenschaft nicht daraus ziehen, wenn man die Bedeutung des Worts Gährung so weit ausdehnt. Ausserdem hat er eine Vergleichung mit der Weingährung zu machen gesucht in Rücksicht auf die Stoffe, welche die Zuckerbildung verhindern können. Ihre Anzahl ist weit beschränkter, als die von denen, welche die Weingährung unterbrechen, und zuletzt hat er auch darin eine Verschiedenheit gefunden, dass für die Zuckerbildung kein kugelförmiger Niederschlag erforderlich ist, welchen er mit Unrecht für die Weingährung erforderlich annimmt (Vergl. Jahresb. 1846, S. 739).

Verbindung von Zucker mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

Barreswil [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer starken Lösung von Rohrzucker vermischt und das Gemische 24 Stunden lang stehen lässt, sich ein weisser, etwas ins Blaue ziehender Niederschlag bildet, welcher aus 1 Atom schwefelsaurem Kupferoxyd, 1 Atom Rohrzucker (wobei jedoch nicht angegeben ist, wie hoch er die Atomzahlen der Grundstoffe berechnet), und 4 At. Wasser besteht. Setzt man diese Verbindung in Wasser, so zersetzt sie sich bald unter Bildung von Kupferoxydul. Zersetzt man sie aber mit einem Brei von Barythydrat, so scheidet sich der Rohrzucker unverändert

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 29.

wieder ab, so dass dieser krystallisirt erh
werden kann, wenn der Ueberschuss an l
Kohlensäure aufgenommen hat. Erhält mai
Verbindung bei + 140°, so lässt sie zuletz
Gemenge von Kohle und schwefelsaurem Ku
oxyd zurück. Vor diesem endlichen Product
aus dem Zucker ein Humin gebildet, wovon
Barreswil Nutzen verspricht, als einem M
um aus Lösungen organische Farbstoffe. w
nehmen.

Zucker verwandelt in Cellulose.

Maclagan und Tilley [1]) haben zu zeige
sucht, dass bei der sogenannten schleimigen
rung, Fermentatio viscosa, welche häufig in
gährenden Saft von Runkelrüben stattfindet,
welche gar zu oft das in England gewöhn
Getränk Ginger-Beer (Ingberbier) verdirbt, i
die Flüssigkeit lang wird, so dass sie in F
gezogen werden kann, der Zucker in einen
per verwandelt worden ist, welcher die Zu
mensetzung der Cellulose hat. Sie vermisc
ein solches schleimiges Ingberbier mit seiner
7fachen Menge Alkohol, wodurch der schlei
Stoff coagulirt wurde, und dieses Coagulum w
dann so lange mit Spiritus digerirend ausgezo
als dieser noch etwas daraus auflöste. Nach
Trocknen bei + 100° war es halb durchschein
harzähnlich und zähe beim Reiben zu Pulver

In kaltem Wasser löst es sich nicht auf,
es quoll darin zu einem Schleim auf. Von e
grösseren Quantität Wasser löste es sich im
den zu einem Liquidum auf, welches in Fi
gezogen werden konnte, und welches sich sch

1) Phil. Mag. XVIII, 12.

ig filtriren liess. Jod wirkt nicht darauf, aber urch Bleiessig wurde es coagulirt.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,80	43,31	24	43,71
Wasserstoff	6,14	6,80	42	6,25
Sauerstoff	50,06	49,89	21	50,04

Zieht man von 2 Atomen Rohrzucker = 24C lH + 22O ein Atom Wasser ab, so bleibt $^{24}H^{42}O^{21}$ übrig, welches die Zusammensetzung n der Art von Zellgewebe ist, für welches ich n Namen Xylon vorgeschlagen habe (Vgl. Jahsb. 1845. S. 462, und 1846, S. 587).

Die durch Bleiessig aus dem in siedendem 'asser aufgequollenen Zellgewebe gefällte Verıdung bestand aus 4Pb + $C^{24}H^{42}O^{21}$.

Zucker aus Palmen.

Stevens[1]) hat mitgetheilt, dass in Ostinn die Bereitung von Zucker aus dem Safte meher Palmen als Hausarbeit vorgenommen wird, ıs sich die ärmeren Klassen dieses Zuckers im ıen Zustande bedienen. Er ist gewöhnlicher hrzucker, dessen Bereitung weniger kostet als des Rohrzuckers und welcher sich leicht rafren lässt. Im Jahr 1844 waren mehr als 6000 nnen rohen Zuckers aus Palmen bereitet worden.

Stärke. Waizen- und Kartoffelstärke.

Redwood[2]) gibt folgenden Unterschied zwien Waizenstärke und Kartoffelstärke an: Reibt ı die erstere eine Weile mit Wasser, so färbt ı die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Jodltur gelb oder röthlich, aber nicht blau. Von toffelstärke erhält man unter denselben Um-

1) Buchn. Repert. Z. R. XXXIX, 386.

2) Das. S. 84.

ständen eine Lösung, welche durch Jodtin blau wird. Dadurch kann man leicht entdec ob Waizenstärke mit Kartoffelstärke verfälscht den ist.

Gerbsaure Stärke.

v. Kalinowsky[1] hat gefunden, dass eine aus ihrer Lösung in siedendem Wasser Gerbsäure ausgefällte Stärke durch Ausko mit Alkohol von der Gerbsäure vollständig befı lässt, so dass sie Eisenoxydoxydulsalze ı mehr färbt. Die Zusammensetzung der zur bleibenden Stärke ist unverändert geblieben, sie verliert beim Trocknen in der Luft ihren V sergehalt, so dass sie dann eben so zusamme setzt ist, wie gewöhnliche bei + 100° getı nete Stärke.

Stärkeschwefelsäure.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. die Versuche von Blondeau de Carolle i die Stärke-Schwefelsäure an. Diese haben ı Untersuchungen von anderen Chemikern ve lasst. Fehling[2] hat darüber eine schöne, führliche und an genauen Analysen reiche Aı mitgetheilt, wodurch bestätigt wird, was Bl deau gefunden hatte, nämlich dass in der Stä schwefelsäure 2 At. Schwefelsäure enthalten s von denen nur 1 At. das Vermögen behalten Salzbasen zu sättigen, und dass also der Paar für dieses Schwefelsäure-Atom eine neutrale V bindung von Bestandtheilen der Stärke mit 1 Schwefelsäure ist. Aber dieser Paarling der Sch felsäure hat nicht mehr die Zusammensetz der Stärke, wie Blondeau gefunden hatte, ı

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 201.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 13.

[...]rn das Verhältniss zwischen Kohlenstoff, Was[...]stoff und Sauerstoff ist verändert, jedoch so, dass [...]e beiden letzteren in dem Verhältniss stehen, wie [...]ie Wasser bilden, und dass die Atome des Koh[...]nstoffs in der Verbindung mit Schwefelsäure in [...]nigen Fällen geraden Atomen der Stärke entspre[...]hen, wenn man das Atom derselben $= C^{12}H^{20}O^{10}$ [...]mmt.

Die Versuche wurden mit Stärke und concen[...]irter Schwefelsäure auf die Weise angestellt, [...]ss er die Schwefelsäure mit Stärke in kleinen [...]ortionen nach einander zusammenrieb, so dass [...]ch die Masse nur wenig erhitzte. Sie färbte [...]ch sogleich gelb, darauf röthlich und nach 6 bis [...]2 Stunden dunkelroth. Die Versuche geschahen [...]it 2 Theilen Stärke und 3,4 oder 5 Theilen [...]chwefelsäure in der Art, dass man die Säure [...]gleich lange Zeit einwirken liess, ehe die Masse [...]rdünnt wurde. Die Flüssigkeit wurde theils [...]it kohlensaurem Baryt, aber meistens mit koh[...]nsaurem Bleioxyd gesättigt. Wurde sie dann [...]im Filtriren nicht klar, so wurde ein wenig [...]lkohol hinzugesetzt, wodurch sie sich in 24 Stun[...]en klärte. Diese Verbindung verträgt nicht die [...]erdunstung in der Wärme, ohne dass die Schwe[...]elsäure den Paarling verlässt und schwefelsauren [...]aryt oder schwefelsaures Bleioxyd bildet. Da[...]her wurde sie bei + 25° in einem darüber hin[...]weggeleiteten Luftstrom verdunstet. Zuletzt wurde [...]ie im luftleeren Raume und darauf in der Luft [...]bei + 100° getrocknet, ehe sie der Analyse unterworfen wurde. Die Quantität der Schwefelsäure wurde durch Verbrennen des Salzes mit Salpeter, kohlensaurem Natron und Kochsalz be-

stimmt. Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleioxyd, weil es sich zeigte, dass mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali Kohlenstoff verloren ging.

Die speciellen Resultate dieser Analysen mit 9 Verbindungen, mehrere Male wiederholt, sind in folgender Uebersicht enthalten:

Anzahl der Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, verbunden mit $2\ddot{S}$ und $\dot{B}a$.				Verhältniss von angew. Stärke und Schwefelsäure.	Zeit der Einwirkung der Säure.
	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.		12 Stunden
a	12	22	11	2 : 5	24 „
b	16	28	14	2 : 5	3 „
c	20	32	16	2 : 3	24 „
d	24	40	20	2 : 4	48 „
e	28	48	24	2 : 3	48 „
f	32	52	26	2 : 5	72 „
g	36	60	30	2 : 3	60 „
h	40	64	32	2 : 5	1½ „
i	44	76	38	2 : 3	

Man ersieht daraus, dass eine ungleiche, gegen die Stärkemenge angewandte Quantität Schwefelsäure und eine ungleiche Zeit der Einwirkung derselben einen verschiedenen Einfluss hat, aber doch nicht so, dass etwas daraus geschlossen werden könnte. Fehling versuchte, das gebildete Barytsalz mit Alkohol auszufällen, aber er bekam niemals Zucker in der Alkoholflüssigkeit, woraus er den Schluss zieht, dass Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit der Schwefelsäure chemisch verbunden seien. Dieser Schluss ist jedoch nicht zuverlässig, denn wenn die Säure nicht Traubenzucker, sondern Stärkegummi gebildet hat,

würde dieses mit dem Salze durch den Alkohol ausgefällt worden sein. Die Abscheidung der Säure aus dem Bleisalze und zwar mit Anwendung von Alkohol hielt er aus dem Grunde nicht für zweckmässig, weil sich die Säure und der Paarling so leicht von einander trennen, wenn die Säure in freien Zustand versetzt wird. Er betrachtet daher alle diese Verbindungen nicht als Gemenge und bemerkt, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome stets gerade auf durch 4 theilbar sei, was wohl nicht stattfinden könnte, wenn die analysirten Producte Gemenge gewesen wären. Dagegen scheinen die Atome des Sauerstoffs (oder die Wasseratome) keinen anderen gemeinschaftlichen Theiler als 1 zu haben. Es muss jedoch klar sein, dass darunter Verbindungen existiren, worin die Schwefelsäure mit 1, 2 und 3 Atomen Stärke gepaart ist. Diese finden auch in den Verbindungen a, d und g statt. In b hat die Säure mit 1 At. Stärke auch 1 At. Wasser aufgenommen, welches beim Austrocknen des Salzes bei 100° nicht weggegangen ist. Mag dieses nun im Uebrigen als hinzugekommenes chemisch gebundenes Wasser, was am wahrscheinlichsten ist, oder als Wasserstoff und Sauerstoff mit der Stärke verbunden angesehen werden. In d sind 2 At. Stärke mit 1 At. Schwefelsäure verbunden und zwar ohne Wasser, welches sich also aus der Verbindung hat entfernen lassen. Betrachtet man b und c, so entspricht darin gleich viel Kohlenstoff nicht eben so viel Wasser als in a. Es ist also klar, dass sie Gemenge von a mit b gewesen sein können. Bei d und g, welche letztere Verbindung 3 At. Stärke enthält, ebenfalls

ohne Wasser, ist die Abweichung in den A gen von dem Gehalt an Wasserstoff und S stoff gegen den Kohlenstoff in der That nicht ser, als dass sie ein Beobachtungsfehler sein und dass e und f Gemenge von d und g können. Was h und i anbetrifft, so dürft wohl wahrscheinlicher sein, die damit erhalt Resultate von eingemengtem unverändertem St gummi, als von einer Stärkeschwefelsäure abz ten, worin sich 4 At. Stärke mit 2 At. Schwefel verbunden haben, wiewohl eine solche ke wegs als unmöglich betrachtet werden kann. ling führt an, dass die Stärke, wenn ma 8 bis 10 Tage lang mit Schwefelsäure in Be rung lässt, ehe man sie mit Wasser verdünnt mit kohlensaurem Baryt sättigt, ein Salz welches auf 1 At. Baryt 90 bis 100 At. Kol stoff enthält; aber dieses Verhältniss beweist n Besonderes, indem darin viel ungebundenes trin eingemengt sein kann. Durch diese Betr tungen bekommt das Verhältniss zwischen St und Schwefelsäure mehr Klarheit, so dass das gellose in den Resultaten der Analysen verschwin

Im Uebrigen fand Fehling, dass die von Base abgeschiedene Stärkeschwefelsäure (das hältniss zwischen Schwefelsäure und Stärke dari nicht angegeben), wenn man sie im luftleeren Ra bei + 10° verdunstet hat, farblos, nicht kry linisch, aber hygroscopisch ist, sich leicht in W ser auflöst, angenehm sauer schmeckt, und w Blei- noch Barytsalze fällt. Nach dem Sätti mit Kali, Natron, Baryt, Kalk und Bleioxyd sie Salze, welche beim Verdunsten im luftlee

..me nicht die geringsten Merkmale von Kry-
..llisation zeigen.

Die auf $+ 20^0$ bis $+ 25^0$ erwärmte Säure
..gt schon an, Barytsalze zu fällen, und die
..centrirte Säure schwärzt sich bei $+ 100^0$.
..e Lösung von dem Barytsalz blieb bei $+ 200^0$
..r, aber bei $+ 100^0$ hatte sie sich schon nach
..bis 6 Minuten durch schwefelsauren Baryt ge-
..bt Aus einer Lösung des Barytsalzes hatte
..h, nachdem sie in einem zugeblasenen Glasrohr
..Wochen lang in einer Temperatur von 100^0
..alten war, aller Baryt als schwefelsaurer aus-
..chieden. Aber die klare Flüssigkeit enthielt
..h Stärkeschwefelsäure, und wurde sie mit koh-
..saurem Baryt gesättigt, so bildete sich in der
..üssigkeit ein lösliches Barytsalz.

Es ist klar, dass wenn, wie es die vorherge-
..nden Versuche anzudeuten scheinen, gepaarte
..hwefelsäuren existiren, worin 2 At. Schwefel-
..ure mit 1, 2, und mehreren Atomen Stärke ver-
..nden sind, das Freiwerden der Schwefelsäure
..im Erhitzen von dem Uebergang der einen Stär-
..schwefelsäure in die andere abhängen kann,
..obei dann Schwefelsäure, aber nicht die Stärke,
..i und abgeschieden wird.

v. Kalinowsky[1]) hat unter Marchand's
..itung ebenfalls einige Versuche über die Stärke-
..hwefelsäure angestellt, und sie, gleichwie Feh-
..g, von variirender Beschaffenheit erhalten,
..er seine Versuche sind viel weniger zahlreich
.. die Umstände dabei sind nicht eben so sorg-
..tig angegeben worden. In Betreff des Kalksal-
..

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 193.

zes ist er bei der Formel $\dot{Ca}\dddot{S} + C^{32}H^{64}O^{32}$ stehen geblieben, welche nach dem vorhin Angeführten nun wohl keine Bedeutung mehr hat.

Stärke mit Braunstein und Salzsäure.

Städeler[1]) hat gefunden, dass Stärke, wenn man sie mit Salzsäure und Braunstein destillirt, eine ansehnliche Menge von Chloral liefert. Man erhält als Destillationsproduct einen schweren, ölähnlichen Körper und ein saures Liquidum, welches einen reizenden Geruch hat und Ameisensäure enthält, und woraus das Chloral mit allen seinen Eigenschaften versehen abgeschieden werden kann. Nähere Angaben darüber sollen später mitgetheilt werden.

Manna.

Leuchtweiss[2]) hat eine Untersuchung der Manna angestellt mit folgenden analytischen Resultaten:

	M. canellata.	M. in frustulis.	M. calabrina
Mannit	42,6	37,6	32,0
Zucker	9,1	10,3	15,0
Gummi mit wenig Harz, freier Säure und stickstoffhaltiger Substanz	40,0	40,8	42,1
Unlösliches . .	0,4	0,9	3,2
Wasser . . .	11,6	13,0	11,1
Asche	1,3	1,9	1,9
	105,0	104,5	105,0

Das Gummi ist gewöhnliches Pflanzengummi. Das Harz hat einen widrigen, kratzenden Geschmack. Es enthält einen pulverförmigen, in siedendem Alkohol löslichen Körper, welcher sich beim Erkalten daraus absetzt. Die erkaltete Lö-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LV, 369.

2) Das. LIII, 124.

sung ist klar und roth. Sie wird durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol gefällt, aber die Analyse dieser Bleiverbindung gab variirende Resultate. Die freie Säure ist nur in sehr geringer Menge darin enthalten; sie wird beim Sättigen mit kohlensaurem Alkali gelb, aber sie scheidet sich durch stärkere Säuren farblos wieder ab. Mit Bleizucker gibt sie einen citronengelben Niederschlag. Die Asche enthält Kali, welches mit einer vegetabilischen Säure verbunden gewesen ist, so wie Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure, mit Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure.

Pflanzenschleime.

Im vorigen Jahresberichte, S. 564, erwähnte ich der Untersuchung von Schmidt über Pflanzenschleim und verschiedene schleimige Pflanzen, nach denen jeder in kaltem Wasser lösliche Schleim dieselbe Zusammensetzung hat, wie Stärke, nämlich $C^{12}H^{20}O^{10}$. Mulder[1]), welcher früher diese Körper analysirte, hat Schmidt's Arbeit einer Kritik unterworfen. Schmidt's Verfahren, das Gummi rein zu erhalten, wird von Mulder sehr gerühmt. Es besteht darin, dass man das Gummi aus der Pflanze mit kaltem Wasser auflöst, es dann aus dieser Lösung mit Alkohol ausfällt, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt ist, um Salze aufgelöst zu erhalten, welche der Alkohol sonst mit dem Gummi ausfällen würde. Der Niederschlag wird mit Spiritus gewaschen, in Wasser wieder aufgelöst, noch ein Paar Mal mit einem mit Säure vermischten Alkohol und zuletzt mit reinem Alkohol ausgefällt. Das Gummi ist dann nach dem

1) Scheikundige Oederzoek. III, 17.

Auswaschen mit Alkohol ein Pulver, welches sich leicht vollkommen austrocknen lässt. Mulder's Kritik betrifft dagegen Schmidt's Methode, den Wassergehalt in dem Resultate zu berechnen. Mulder hat dargelegt, dass dieses Pulver, wenn man es einem langsam fortschreitenden Luftstrom von + 120° aussetzt, so lange es noch an Gewicht verliert, alles gebundene Wasser verliert, was es zurückhält, und dass es dann bei einer stärkeren Erhitzung bis zu + 130° bis + 140° und darüber wohl noch geringe Quantitäten Wasser verlieren kann, dass aber dieses stets mit einer so deutlichen Veränderung in der Farbe stattfindet, dass es sich als die Folge einer anfangenden Zersetzung ausweist; bei + 150° bis + 170° wird es tief gelb und dann röthet es Lackmuspapier. Er hat daher nach Schmidt's Methode das Gummi von Traganth, Quitten und Leinsamen bereitet, gereinigt, bei + 120° getrocknet und analysirt. Seine dabei erhaltenen Resultate stimmen mit denen von Schmidt überein, aber nicht mit dessen Formel, sondern mit der folgenden:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	24	45,758
Wasserstoff	38	6,018
Sauerstoff	19	48,224

Bei allen diesen Analysen macht es einen so geringen Unterschied im Gehalt an Kohlenstoff, dass man in demselben keinen sicheren Leitfaden bekommt. Der Wasserstoffgehalt dagegen ist entscheidend. Mulders Wasserstoffgehalte variirten zwischen 5,86 und 6,18. Die von Schmidt zwischen 6,15 und 6,26. Wäre dagegen die Verbin-

dung $C^{24}H^{40}O^{10}$, so würde der Wasserstoffgehalt zu 6,48 ausfallen, was bedeutend mehr ist als die Versuche gegeben haben.

Mulder schliesst daraus, dass der Pflanzenschleim, entgegen den Resultaten seiner früheren Analysen, zwar Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthält, aber dass er nicht die Zusammensetzung des Gummi's oder der Stärke hat, sondern dass er $C^{24}H^{38}O^{19}$ ist.

Im vorigen Jahresb., S. 566, führte ich eine Untersuchung des Pektins und seiner Arten von Chodnew an. Diese Untersuchung ist von Mulder [1]) einer strengen Prüfung unterworfen worden. Mulder hat gezeigt, dass so wohl er selbst als auch Chodnew und Andere, welche sich vorher mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt haben, eine nicht geahnte Einmengung, nämlich Protein, gehabt haben. Zieht man das Pektin mit Alkali aus, so löst sich Pflanzenalbumin darin auf, aber durch dessen Einfluss verwandelt in Protein, welches mit der Pektinsäure niedergeschlagen wird, und wie gering auch die Einmengung davon sein kann, so führte sie doch zu Abweichungen in dem analytischen Resultate, und nach ihrer ungleichen Quantität bei verschiedenen Bereitungen zu Variationen in den analytischen Resultaten. Das Vorhandensein desselben ist leicht darzulegen. Man behandelt die Pektinsäure mit ein wenig Salpetersäure, und sättigt man dann die Flüssigkeit mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Alkali, so färbt sie sich gelb von xanthoproteinsaurem Alkali. Mulder bereitete daher Pektin.

1) Scheik. Onderzoek. III, 47.

die Pektinsäure auf die gewöhnliche Weise, zog daraus das Protein gehörig mit Essigsäure aus, und trocknete sie nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol in einem Luftstrom von + 125°, worauf sie zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	42,533	14	42,467
Wasserstoff	4,950	20	5,039
Sauerstoff	52,517	13	52,494

Aus der Lösung dieser Pektinsäure in kaustischem Ammoniak bereitete er dann durch Fällung mit Chlorbarium pektinsauren Baryt, welcher durch Verbrennung analysirt wurde. Die darin enthaltene Pektinsäure gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	44,854	14	44,487
Wasserstoff	5,010	18	4,751
Sauerstoff	50,136	12	52,762

Atomgewicht = 2364,0. Daraus folgt also dass die analysirte Säure $\dot{H} + C^{14}H^{18}O^{12}$ war. Mulder bemerkt, dass das Resultat der Zusammensetzung der mit Basen verbundenen Pektinsäure Punkt für Punkt mit dem seiner älteren Analyse übereinstimme.

Mulder führt im Uebrigen eine Menge Umstände an, welche Chodnew's Analysen und Beschreibungen der mehreren Modificationen von Pektinsäure, nämlich pektinige Säure und Ueberpektinsäure, weniger zuverlässig zu machen scheinen, Umstände, welche auch alle Aufmerksamkeit verdienen.

In Betreff der in Wasser löslichen pektinigen Säure bemerkt Mulder, dass Pektin durch meh-

ere in Pflanzen vorkommende Körper, z. B. Zucker, Gummi, im Wasser löslich gemacht wird, selbst wenn Salzsäure vorhanden ist, und dass der Niederschlag, welchen aus einer solchen Lösung durch Alkohol erhalten wird, kein reines Product ist, sondern ein Gemenge von Pektin mit Gummi oder Pflanzenschleim, und so fand es Mulder auch, als er versuchte, Chodnew's pektinige Säure darzustellen, so dass es in der That unter solchen Umständen Verwunderung erregen muss, wie alle Analysen desselben so gut mit der Berechnung übereinstimmen.

Zellgewebe.

Harting [1]) hat eine physiologisch-chemische Untersuchung des inneren Gerüstes der Pflanzen mitgetheilt, welches aus Cellulose besteht. Er hat darin eine chemische Eigenschaft der Cellulose (Xylon) angeführt, welche hier mitgetheilt zu werden verdient. Sie wird durch Jodtinctur und Schwefelsäure, aber nicht durch Jodtinctur allein, violett blau. Man muss sie der Einwirkung der einen und dann der andern, oder der beiden zugleich aussetzen. Die Schwefelsäure muss mit 1 Theil Wasser auf 3 bis 4 Th. concentrirter Säure verdünnt worden sein. Eine concentrirte Säure nimmt ihr die Eigenschaft durch Jod blau zu werden. Diese Reaction verhält sich so, als enthielte die Cellulose in ihren Zwischenräumen Stärke, welche mit dem Jod nicht eher in Berührung kommen kann, als bis sie durch den Einfluss der Säure aufgequollen ist. Aber Harting hat eine Menge von Versuchen angeführt, welche ausweisen, dass dies nicht die richtige

1) Scheik. Onderzoek. III, 17.

Erklärung ist. Uebergiesst man Baumwolle mit Jodtinctur, so wird sie durch das Jod beim Trocknen gelb. Giesst man dann ein Gemisch von 4 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser darauf, so quillt sie auf und wird violett blau. Lässt man sie zuerst in der Säure aufquellen, so dass sie eine Gallert bildet, und verdünnt sie dann mit Wasser, so wird die Zellensubstanz aus der Säure abgeschieden, sie verliert ihre gallertartige Beschaffenheit und verwandelt sich in ein weisses Pulver, woraus die Schwefelsäure mit Wasser ausgewaschen werden kann. Aus den Eigenschaften der Stärke ist es bekannt, dass sie unter solchen Umständen mit der Säure in Verbindung tritt zu einer dünnflüssigen Lösung, welche sich in Wasser auflöst und weggeführt wird, so dass also, wenn vorhandene Stärke die Ursache des Blauwerdens der Baumwolle wäre, die pulverförmige Cellulose, welche erhalten wird, diese Eigenschaft verloren haben würde. Wird das Pulver nach dem völligen Auswaschen mit Jodtinctur vermischt und getrocknet, so färbt es sich wieder gelb. Setzt man aber dann Schwefelsäure hinzu, so wird es wieder gallertartig und violett blau. Es ist im Uebrigen gleichgültig, was man zuerst darauf einwirken lässt; Jodtinctur färbt das durch Schwefelsäure Aufgequollene blau. Mit Wasser kann daraus sowohl die Schwefelsäure als auch das Jod wieder weggewaschen werden, so dass die Cellulose pulverförmig und farblos übrig bleibt. Rührt demnach die blaue violette Färbung von einer Verbindung des Jods mit Stärke her, so ist dies die Folge der Verwandlung eines geringen Theils Cellulose in Stärke. Aber auch dies scheint nicht

der Fall zu sein, denn wird auf diese Weise gebläuete Cellulose ausgewaschen, so färbt sich das Waschwasser nicht blau, sondern gelb von aufgelöstem Jod, während dagegen die blaue Jodstärke mit unveränderter Farbe in Wasser auflöslich ist. Selbst syrupdicke Phosphorsäure leistet dieselben Dienste wie Schwefelsäure. Quellt man aber die Cellulose in Salzsäure auf, so bewirkt Jodtinctur nicht die blaue Farbe.

Bei der Anwendung von Salzsäure nimmt das Zellgewebe zuweilen nach einigen Stunden eine violett blaue Farbe ohne Jod an. Aber dies findet nur dann statt, wenn es mit Proteinstoffen durchdrungen ist. Behandelt man ein solches Zellgewebe mit wenig Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit beim Sättigen der Säure mit kaustischem Ammoniak gelb von xanthoproteinsaurem Ammoniak.

Huminartige gepaarte Schwefelsäure von Papier.

Marchand[1]) liess concentrirte Schwefelsäure vier Wochen lang zusammen mit Filtrirpapier stehen; dass Ganze verwandelte sich dabei zu einem Brei, welcher schwer auszuwaschen war. Die durchgehende Flüssigkeit enthielt freie Schwefelsäure, gemengt mit Holzschwefelsäure. Das Unlösliche war eine Säure, nämlich Schwefelsäure, gepaart mit einer huminartigen Substanz. Sie wurde mit Kalkerde gesättigt, das Kalksalz analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	46,47	33	46,42
Wasserstoff	6,57	56	6,66
Sauerstoff	15,04	8	15,34
Schwefelsaurem Kalk	31,92	2	31,58

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 199.

Uebrigens legt Marchand keinen anderen Werth auf das Resultat dieser Analyse, als dass es zeige, dass diese Säure nicht Erdmann's Thiomelansäure ist, und dass also mehrere gepaarte Schwefelsäuren existiren, worin der Paarling ein huminartiger Körper ist.

Gluten aus Waizenmehl.

Die Gebrüder Veron [1]) haben eine Methode gefunden, Waizenkleber nach der Bereitung von Stärke zu Nutze zu machen. Die Stärke wird mit Wasser abgeschieden (aber nicht nach dem älteren Verfahren durch Fäulniss des Pflanzenleims), der ausgewaschene Gluten zu Platten ausgewalzt und dann zwischen den Walzen zerschnitten, welche aus einer grösseren und einer kleineren bestehen, von denen die letztere rascher als die erstere geht und aufstehende Kanten hat, welche den Gluten so durchschneiden, dass er in längliche Körner getheilt wird, die dann mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Waizenmehls zusammen gemahlen werden, welches auf diese Weise seinen Gehalt an Gluten um $1\frac{1}{2}$ mehr vergrössert, als dieser vorher darin enthalten ist. Payen rühmt diese Zubereitung wegen ihrer ernährenden Eigenschaften, was sie auch hinreichend verdienen dürfte. Es ist eine wichtige Erfindung, durch welche also der hauptsächlich ernährende Bestandtheil des Waizenmehls nicht verloren geht.

Fette Oele. Prüfung durch ihr specif. Gewicht.

Lefebure [2]) gibt das specif. Gewicht der im Handel vorkommenden fetten Oele als die beste Prüfung auf ihre Reinheit an, und er hat zu diesem Zweck ein Aräometer mit grossen Graden

---

1) Journ. de Ch. med. 1845. Mars. p. 155.

2) Journ. de Pharm. et de Ch., VII, 123.

eingerichtet, zwischen den specifischen Gewichten, welche bei diesen Oelen stattfinden, nämlich zwischen 0,9000 und 0,94000. Er nennt es Oleometer. In Betreff der genaueren Beschreibung desselben muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Lefebure hat das specif. Gewicht der Oele in grossem Maasstabe bestimmt, indem er nämlich 100 Liter bei + 15° wog und dann das Gewicht derselben in Grammen aufstellte, die dann gleichzeitig ihr specif. Gewicht ausdrückten. In der folgenden Tabelle ist das specif. Gewicht des Wassers bei + 15° zu 10,000 genommen, so dass also das auf gewöhnliche Weise ausgedrückte spec. Gew. 0,9 hier = 9,0 d. h. um 10 Mal höher gesetzt wird, was aber den Vortheil hat, dass das specif. Gewicht die Anzahl von Grammen ausdrückt, welche 100 Liter von dem Oel bei + 15° wiegen.

Olein aus Talg	9,003
Winterrepsöl	9,150
Winterrüböl	9,154
Sommerrüböl	9,157
Sommerrepsöl	9,167
Oel von Arachis hypogaea .	9,170
Baumöl	9,170
Süssmandelöl	9,180
Buchöl	9,207
Sesamöl	9,235
Filtrirter Wallfischthran . .	9,240
Mohnöl	9,253
Hanföl	9,270
Oel aus Myagrum sativum .	9,282
Oel aus Baumwollensaamen.	9,306
Leinöl	9,350

Zink in fetten Oelen auflöslich.

Die Symptome einer Vergiftung nach dem Genuss eines in einem Zinkgefässe aufbewahrten Baumöls, als Speiseöl, veranlasste eine Untersuchung des Baumöls von Audouard [1]), woraus hervorgeht, dass dieses Oel, wenn man es in einem Gefässe von Zink aufbewahrt, allmälig die Bildung von ölsaurem und margarinsaurem Zinkoxyd in ziemlich bedeutender Menge veranlasst, welches sich zwar in dem Oel nicht auflöst, aber sich in Gestalt von leichten Flocken darin aufschlämmt.

Margarin.

Iljenko und Laskowky [2]) zogen alten Käse (Limburger) mit Alkohol von 0,825 aus, so lange derselbe noch etwas im Sieden daraus auflöste. Beim Erkalten setzte er ein körniges weiches, etwas gelbliches Fett ab, welches wie Butter zusammengeknetet werden konnte. Durch mehrere Umkrystallisirungen aus einer siedenden Lösung in Aether wurde das Fett in farblosen Krystallen erhalten, welche bei + 53° schmolzen und bei + 41° halb durchsichtig und mit glatter Oberfläche erstarrten. Bei der Verseifung gab es Margarinsäure. Das Vorhandensein von Glycerin wurde durch Bildung von Acrolein entdeckt. Dieses Fett wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,182	71	76,251
Wasserstoff	12,340	138	12,311
Sauerstoff	11,478	8	11,438

Wenn 2 Atome Margarinsäure 68C + 132H

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 287.

2) Ann. d. Ch. und Pharm. LV, 78.

+ 6O davon abgehen, so bleibt $C^3H^6O^2$ übrig, als eine damit verbundene Basis. Diese kann 1 Atom Lipyloxyd, C^3H^4O, und 1 Atom Wasser, H^2O sein, so dass also dieses Fett eine Verbindung von 1 At. wasserhaltiger Margarinsäure mit 1 At. Lipyloxyd sein würde.

Fett in den Pichurimbohnen.

Sthamer[1]) hat das feste Fett aus den Pichurimbohnen untersucht und dabei gefunden dass es in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften vollkommen identisch ist mit dem krystallisirenden Fette aus Lorbeeren, d. h. lorbeertalgsaurem Lipyloxyd, $C^3H^4O + C^{24}H^{46}O^3$ (Jahresb. 1844, S. 393).

Flüchtige Säuren im Cocostalg.

Fehling[2]) hat die flüchtigen fetten Säuren des Cocostalgs untersucht. Sie sind Caprylsäure, $C^{16}H^{32}O^3$, und Capronsäure, $C^{12}H^{22}O^3$, also dieselben, welche auch in der Butter enthalten sind, (Jahresb. 1845, S. 690).

Er fand ferner, dass die wasserhaltige Caprylsäure 5,31 specif. Gewicht in Gasform hat, welches nach einer Condensirung der einfachen Volumen zu 4 Volumen berechnet, nicht höher als 4,97 sein würde. Das specif. Gewicht der Capronsäure in Gasform war 5,546, nach einer ähnlichen Berechnung würde es nicht höher als 4,005 sein. Bei einer Condensation zu 3 Volumen wäre es nicht höher als 5,34. Es ist also klar, dass diese Säuren in Gasform mehrere Condensationspunkte haben, gleichwie uns dies von mehreren anderen Körpern bekannt ist, und dass Fehling seine specif. Gewichte zwischen diesen genommen

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 390.
2) Das. LIII, 400.

hat. Merkwürdig ist es, dass das Gas der Capronsäure noch mehr condensirt war, als zu 3 Volumen.

Wachs. Levy [1]) hat einen Auszug aus einer von ihm ausgeführten grösseren Arbeit über verschiedene Wachsarten mitgetheilt. In Bezug auf die einander widersprechenden Angaben zwischen ihm und Warrington und Francis (Jahresb. 1845, S. 467) bemerkt Levy, dass beide Recht haben. Die englischen Chemiker tropften geschmolzenes Kalihydrat in geschmolzenes Wachs unter Umrühren, und sie erhielten dadurch eine gelatinöse Masse, aus welcher Säuren unverändertes Wachs wieder abschieden. Er vermischte trocknes Cerain mit Kalikalk sehr genau, erhitzte das Gemenge in einem Glaskolben mit Gasentwickelungsrohre in einem Metallbade bis zu + 220° und + 230°, so lange sich dabei Wasserstoffgas entwickelte. Aus dem dann in Wasser aufgelösten Rückstande fällte Salzsäure Talgsäure aus.

Levy hat die Zusammensetzung des in der Luft gebleichten Wachs mit der des ungebleichten verglichen. Folgende Uebersicht weist die Verschiedenheit nach [2]):

	Gebleichtes	Ungebleichtes	Atome	Berechn.
Kohlenstoff	80,48	79,20	38	80,85
Wasserstoff	13,36	13,15	76	13,47
Sauerstoff	6,16	7,65	2	5,67

Bekanntlich sind Cerain und Myricin unter sich isomerisch und folglich auch mit dem Wachse. Aber das Cerain wurde im ungebleichten Zustande

1) Ann. de Chem. et de Phys. XIII, 438. — Journ. f. pract. Ch. XXXVI, 65.

2) C = 75,0 und H = 6,25.

zusammengesetzt gefunden aus 79,10 Kohlenstoff 13,20 Wasserstoff und 7,70 Sauerstoff; das gebleichte hat die Zusammensetzung des gebleichten Wachses.

Das Wachs enthält inzwischen noch einen dritten Körper, welchen Levy *Cerolein* genannt hat, und welcher darin zu 4 bis 5 Procent enthalten ist. Man kocht das Wachs mit Alkohol und filtrirt siedend heiss, worauf der Alkohol beim Erkalten das Cerolein in feinen Nadeln absetzt. Das Cerain bleibt aufgelöst. Das Cerolein schmilzt bei + 28°,5, ist löslich in Alkohol und Aether, röthet Lackmuspapier und wurde zusammengesetzt gefunden aus: Cerolein.

Kohlenstoff	78,74
Wasserstoff	12,51
Sauerstoff	8,75

Das Cerain gibt beim Verseifen im Sieden mit kaustischem Kali eine Seife, die mit Salzsäure eine fette Säure abscheidet, welche farblos ist, krystallisirt, bei + 65° schmilzt, sich wenig in Alkohol und Aether auflöst, selbst wenn diese warm sind, und am besten von wasserfreiem Alkohol aufgelöst wird. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus: Cerainsäure und Myricinsäure.

Kohlenstoff	79,72	79,81
Wasserstoff	13,74	13,72
Sauerstoff	6,54	6,47

Levy nennt diese Säure *Cerinsäure*. Wir haben jedoch schon eine Säure mit diesem Namen (Jahresb. 1845, S. 472), sie muss daher Cerainsäure genannt werden.

Wird dagegen das Myricin verseift, so erhält man eine Säure, welche der Cerinsäure in vielen

Eigenschaften ähnlich ist, die aber bei + 60° schmilzt und zusammengesetzt gefunden wurde aus:

Kohlenstoff	77,85	77,81
Wasserstoff	13,17	13,17
Sauerstoff	8,98	9,12

Levy nennt sie *Myricinsäure*.

Chinesisches Wachs.

Aus China erhält man ein Wachs, welches weiss, krystallinisch und glänzend ist, und welches als von Rhus succedaneum abstammend betrachtet wird. Sein Schmelzpunkt ist + 82°,5. Es löst sich wenig in siedendem Alkohol und Aether, aber leicht in rectificirtem Petroleum. Bei der trocknen Destillation gibt es ein farbloses Product von veränderter Zusammensetzung. Es lässt sich mit kaustischem Alkali verseifen und gibt dabei eine lösliche Seife. Aber bei der Behandlung mit Bleioxyd konnte Levy kein Glycerin entdecken. Seine Zusammensetzung stimmt nahe mit der des Bienenwachses überein:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,60	80,71	36	80,59
Wasserstoff	13,13	13,49	72	13,43
Sauerstoff	6,27	5,80	2	5,97

Dieses Wachs gibt, wenn man es nach der bei dem Bienenwachs angegebenen Methode mit Kalikalk erhitzt, eine Verbindung des Kali's mit einer fetten Säure, welche nicht Talgsäure ist, und welche bei + 80° schmilzt. Levy nennt sie *Acide sinesique* und fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	78,11	78,49	36	78,26
Wasserstoff	12,99	13,21	72	13,04
Sauerstoff	8,90	8,30	3	8,69

Mit Salpetersäure bildet dieses Wachs ähnliche Producte wie das Wachs von Bienen.

Das Palmwachs von Ceroxylon Andicola ist grauweiss, häufig pulverförmig. Es ist mit fremdem Stoffen gemengt, welche daraus theils mit Wasser und theils mit Alkohol ausgekocht werden können. In siedendem Alkohol ist es sehr wenig löslich, und was sich davon auflöst, scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Der Alkohol lässt ein Harz unaufgelöst zurück. Nach dem Auflösen in siedendem Alkohol, Abscheiden daraus und Abwaschen mit kaltem Alkohol ist das Palmwachs pulverförmig, gelbweiss, schmilzt bei + 72° und besteht aus: Palmwachs.

	Aeltere Analyse von Bussy.	Levy.
Kohlenstoff	80,48	80,73
Wasserstoff	13,29	13,30
Sauerstoff	6,23	5,97

Das Myrica-Wachs, welches in Louisiana durch Auskochen der Früchte von Myrica cerifera erhalten wird, die davon 25 Procent geben, ist grün und spröde, und gibt bei der Verseifung Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure und Glycerin. Nach der Behandlung mit siedendem Wasser und Alkohol ist es grüngelb, schmilzt bei + 47°,5 und besteht aus: Myrica-Wachs.

Kohlenstoff	74,23
Wasserstoff	12,07
Sauerstoff	13,70

Carnauba-Wachs von den Blättern einer Palme, welche im nördlichen Brasilien wächst, besonders in der Landschaft Céara. Lässt sich von den getrockneten Blättern in Schuppen ablösen, welche geschmolzen und zu Lichtern angewandt wer- Carnauba-Wachs.

den. Dieses Wachs löst sich in siedendem Alkohol, so dass die Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es löst sich auch in Aether auf. Es wird ausgepresst und getrocknet. Es schmilzt bei + 83°,5 und ist nach dem Erstarren, so hart, dass es sich zu Pulver zerreiben lässt; es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	80,36	80,29
Wasserstoff	13,07	13,07
Sauerstoff	6,57	6,64

Ocuba-Wachs. Ocuba-Wachs rührt von einem Strauch her, welcher allgemein im französischen Guiana und in der Landschaft Para wächst. Der Strauch wird für eine Myristica gehalten: M. Ocoba, officinalis oder sebifera. Man kocht es aus den Früchten aus, welche ungefähr 18 Procent geben. Es ist blassgelb, schmilzt bei + 36,°5 und löst sich in siedendem Alkohol. Besteht aus:

Kohlenstoff	73,90	74,09
Wasserstoff	11,40	11,30
Sauerstoff	14,70	14,61

Bicuiba-Wachs. Das Bicuiba-Wachs soll von Myristica Bicuiba abstammen, ist dem vorhergehenden ähnlich, schmilzt bei + 35°, löst sich in siedendem Alkohol und besteht aus:

Kohlenstoff	74,37	74,39
Wasserstoff	11,10	11,13
Sauerstoff	14,53	14,48

Das Wachs des Zuckerrohrs, Avequin's Cerosie, bildet sich aussen an dem Zuckerrohr, von dem es eingesammelt wird.

Das reine ist weiss, krystallisirbar, schmilzt bei + 82°. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol,

löslich in siedendem, woraus es sich beim Erkalten gelatinös wieder absetzt. Es ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Aether, und so hart, dass es sich leicht pulverisiren lässt. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	81,74	24	81,82
Wasserstoff	13,64	48	13,63
Sauerstoff	4,62	1	4,55

Dieses Wachs ist schon früher von Dumas (Jahresb. 1842, S. 334) analysirt worden, der für die Formel $C^{24}H^{50}O$ bekam.

Andaquies-Wachs.

In den Gegenden am Orinoko und Amazonenfluss sammeln die Indianer eine Art Wachs von einer eignen Bienenart, welches in diesen Ländern *Cera de los Andaquies* genannt und für die Verfertigung von Kirchenlichtern verkauft wird, wenn gewöhnliches Wachs fehlt.

Dieses Wachs hat nach dem Auskochen mit Wasser ein specif. Gewicht von 0,917 und seinen Schmelzpunkt bei + 77°. Die Zusammensetzung ist der des vorhergehenden ähnlich:

Kohlenstoff	81,65	81,67
Wasserstoff	13,61	13,50
Sauerstoff	4,74	4,83

Dieses Wachs ist, gleichwie das Bienenwachs, ein Gemenge von 3 verschiedenen Fetten, die durch Alkohol getrennt werden können. Man kocht es mit 16 Theilen Alkohol, welcher beim Erkalten einen gelatinösen Körper absetzt. Das Auskocken mit neuen Portionen Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis dieser beim Erkalten nichts mehr absetzt. Das Ungelöste beträgt 50 Procent und hat alle Eigenschaften, sowie Schmelzpunkt

und Zusammensetzung des Palmwachses. Der aufgelöste gelatinirende Theil hat nach dem Waschen mit kaltem Spiritus und Trocknen die Eigenschaften, den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Zuckerrohr-Wachses, und beträgt 45 Proc. Die von diesem letzteren befreiten Alkohollösungen lassen bei ihrer Abdestillirung 5 Proc. von einem Oel zurück, welches nicht analysirt wurde.

Cerosinsäure. Wird das Zuckerrohr-Wachs mit Kalikalk nach der oben angegebenen Methode bei + 250° behandelt, so erhält man eine Verbindung des Kali's mit einer eigenthümlichen fetten Säure, welche Levy *Cerosinsäure* nennt. Wenn sich dabei kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, so lässt man den Apparat erkalten. Die Masse bleibt dabei weiss. Man kocht sie mit einem Gemenge von Salzsäure und Wasser. Die abgeschiedene Säure ist nicht immer völlig frei von unverändertem Wachs. Man verbindet sie daher nach dem Auswaschen mit Barythydrat, und kocht das freie Wachs dann mit Alkohol aus dem Barytsalze vollständig aus, worauf man aus diesem dann den Baryt vollständig mit Salzsäure auskocht.

Die dabei erhaltene Säure ist pulverförmig, schmilzt bei + 93°,5, löst sich wenig oder nicht in siedendem Alkohol und Aether, aber sie kann aus rectificirtem Petroleum krystallisirt erhalten werden, wenn man sie darin bis zur Sättigung auflöst und die Lösung dann bei + 140 verdunstet.

Diese Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,11	48	80,0
Wasserstoff	13,35	96	13,3
Sauerstoff	6,34	3	6,7.

Das Atomgewicht ist weder bei dieser, noch bei einer der vorhergehenden fetten Säuren durch Sättigungsversuche derselben bestimmt worden.

Fette Säuren. Talgsäure und Margarinsäure.

Gottlieb[1]) hat bei Gelegenheit einer Untersuchung des Gänsefetts unter Redtenbacher's Leitung verschiedene sehr wichtige Versuche über die fetten Säuren der gewöhnlichen Fette angestellt. Er hat von Neuem die Talgsäure und die Margarinsäure analysirt, und seine Analysen bestätigen vollkommen die für diese Säuren bestimmten Formeln, für die Talgsäure $2\dot{H} + C^{68}H^{128}O^5$ und für die Margarinsäure $\dot{H} + C^{34}H^{64}O^3$.

Wenn diese beiden Säuren bei der Untersuchung einer Fettart zusammen vorkommen, so hat ihre Verbindung einen niedrigeren Schmelzpunkt, als eine jede für sich. Sind sie zu ungefähr gleichen Atomgewichten gemengt, so ist die erstarrte Masse porcellanähnlich und wenig krystallinisch, aber je mehr eine der Säuren in dem Gemenge vorwaltet, desto mehr ist das Erstarrte krystallinisch. Als Proben für die Erniedrigung des Schmelzpunktes ungleicher Gemenge hat er folgende angeführt:

Talgsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.
30 Theile	10 Theile.	65°,5
25 „	10 „	65
20 „	10 „	64
15 „	10 „	61

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 4. — Ann. der Ch. und Pharm. LVII, 93.

Talgsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.
10 Theile	10 Theile	58
10 „	15 „	57
10 „	20 „	56,5
10 „	25 „	56
10 „	30 „	56

Oelsäure. Die Oelsäure hat bekanntlich bei den Untersuchungen, welche von mehreren, selbst sehr ausgezeichneten Analytikern angestellt worden sind, zu sehr variirenden Zusammensetzungsformeln Veranlassung gegeben, welche in diesen Jahresberichten angeführt sind, zuletzt im Jahresb. 1842, S. 295, für die Oelsäure aus Oelen und im Jahresb. 1844, S. 392, für die Oelsäure aus Butter. Die Ursache dieser Verhältnisse wurde von Bromeis bei der Untersuchung der Oelsäure aus Butter richtig beobachtet, aber ohne dass er daraus einen Schluss zog, welcher ihn auf das richtige Verhalten hätte führen können. Diese Ursache besteht darin, dass sich die Oelsäure in Berührung mit Luft höher oxydirt zu einer anderen stärkeren Säure, welche sich der unveränderten Säure einmengt, und deren ungleiche Quantitäten dann die Verschiedenheiten veranlassen, welche in den Resultaten der Analysen stattfinden, so wie die ungleiche Sättigungscapacität, welche die Säure zu haben schien. So einfach dieses zu sein scheint, nachdem man dieses einmal weiss, so verwirrend und entmuthigend waren doch die Versuche, ehe es glückte, die richtige Ursache aufzufinden, und man muss es dem jungen Chemiker anerkennen, dass er dabei nicht den Muth verlor.

Nachdem man nun den Grund der variirenden Resultate gefunden zu haben glaubte, blieb es

übrig einen Ausweg zu finden, das Salz der höher oxydirten Säure von dem Salz der unveränderten Säure zu scheiden, und dieses glückte durch die Bereitung des Barytsalzes. Die rohe Oelsäure wurde stark mit kaustischem Baryt übersättigt und aus dieser Lösung mit Chlorbarium ölsaurer Baryt niedergeschlagen. Das Barytsalz wurde gewaschen, getrocknet und mit Alkohol von mittlerer Stärke gekocht, welcher vorzugsweise das Salz von der höher oxydirten Säure auflöste, und den reinen oelsauren Baryt, beim Erkalten wieder absetzte. Das Ungelöste, was bei dem Kochen leicht schmilzt, so dass man Acht darauf geben muss, dass es nicht in der Berührung mit dem Glase zu stark erhitzt wird, wurde herausgenommen, zu Pulver gerieben, wenn es geschmolzen war, und mit mehr Alkohol gekocht, bis es vollständig aufgelöst und auskrystallisirt worden war. Durch einige Umkrystallisirungen mit Alkohol wurde es dann rein erhalten. Dieses Salz zersetzte er darauf mit einer Lösung von Weinsäure in gekochtem Wasser in einer damit angefüllten, verschlossenen Flasche, wobei die Oelsäure frei wurde und oben auf schwamm, klar und farblos. Mit gekochtem Wasser wurde die Weinsäure bei einer Temperatur unter + 10° oder so nahe wie möglich bei 0° ausgewaschen, um die höhere Oxydation der Säure zu verhindern.

Hat man eine grössere Quantität roher Oelsäure, die man sich leicht aus Stearinlichter-Fabriken verschaffen kann, so befreit man sie von Talgsäure und Margarinsäure auf die bekannte Weise, und kühlt sie dann bis zu — 6° oder — 7° ab. Die unveränderte Säure schiesst dann an, aber die

oxydirte bleibt dabei flüssig. Man giesst die flüssige ab und entfernt das Uebrige in einer abgekühlten Presse. Das Ausgepresste lässt man schmelzen, kühlt es wieder zum Erstarren ab und presst es von Neuem aus. Dies wird noch mehrere Male wiederholt. Für jede Behandlung in dieser Art wird es weisser und glänzender, so dass es zuletzt in fester Form wie gepresste Talgsäure aussicht. Aber die erhaltene Oelsäure ist dann noch nicht rein, sondern sie muss nach dem Schmelzen mit wenig Alkohol vermischt und einer Temperatur von — 6° bis — 7° zum Erstarren ausgesetzt werden, wo sie dann in weissen, glänzenden Nadeln anschiesst, die man aufs Neue auspresst, was der Sicherheit wegen noch einmal wiederholt werden kann. Man trocknet sie in Kohlensäuregas oder im luftleeren Raume. Diese Reinigungsmethode kann nur im Winter ausgeführt werden, wenn dazu die vorhandenen Kältegrade stattfinden. Die braune, höher oxydirte Säure wird in der Kälte wohl dickflüssig, aber sie erstarrt nicht bei — 14°.

Die auf diese Weise gereinigte Säure bildet, besonders wenn man ihre gesättigte Lösung in Alkohol abkühlt, lange weisse Krystallnadeln, welche sich unter + 14° erhalten. Aber sie schmelzen bei diesem Wärmegrade zu einem farblosen öligen Liquidum, welches geruch- und geschmacklos ist und Lackmuspapier nicht röthet, nicht einmal in einer Lösung von Alkohol. Bei + 4° erstarrt es wieder, zieht sich dabei sehr stark zusammen, so dass es, wenn es ringsum erstarrt, den noch flüssigen Theil auspresst. Nach dem Erstarren ist es sehr hart. In fester Form oxy-

dirt sich diese Säure nicht in der Luft, aber wohl im geschmolzenen.

Die Säure wurde aus nicht trocknenden vegetabilischen Oelen, aus Butter und aus Gänsefett gleich beschaffen und zusammengesetzt erhalten.

Die freie Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12 und H = 12,48):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,599	36	76,640
Wasserstoff	12,106	68	12,025
Sauerstoff	11,295	4	11,335

Das Bleioxydsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,099	36	56,213
Wasserstoff	8,660	66	8,561
Sauerstoff	6,293	3	6,236
Bleioxyd	29,948	1	28,990.

Die freie Säure ist also $\dot{H} + C^{36}H^{66}O^{3}$ und die wasserfreie Säure ist zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	36	79,162
Wasserstoff	66	12,056
Sauerstoff	3	8,782

Atomgewicht 3416,16 = $C^{36}H^{66}O^{3}$.

Um sowohl ölsaures Bleioxyd als auch ölsauren Baryt (welcher ebenfalls mit übereinstimmenden Resultaten analysirt wurde) frei von einer Einmengung der höher oxydirten Säure zu erhalten, verfuhr Gottlieb auf folgende Weise:

Die Oelsäure wurde in durch Auskochen von Luft befreitem, wasserfreiem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit fein geriebenem kohlensauren Natron im Ueberschuss erhitzt und die Flüssigkeit damit so lange gekocht, bis sie eine deutliche Reaction bekommen hatte. Dann wurde sie ab-

gegossen in eine Flasche, welche ausgekochtes und wieder erkaltetes Wasser enthielt, womit die Lösung verdünnt, die Flasche ganz angefüllt und diese bis zum Erkalten gut verschlossen gehalten wurde. Die so erhaltene Lösung wurde zur Ausfällung der Salze von Blei und Baryt angewandt.

Ein Silbersalz konnte nicht erhalten werden, weil es kaum hervorgebracht werden konnte, ohne dass die Säure anfing, sich auf Kosten des Oxyds höher zu oxydiren, so dass sich die Masse schwärzte.

Oxydirte Oelsäure.

Lässt man die Oelsäure Sauerstoff aus der Luft absorbiren, so lange sie noch davon etwas aufnimmt, so geschieht dies im Anfange sehr rasch. Bromeis fand, dass die Säure in sehr kurzer Zeit ihr 20faches Volum Sauerstoffgas absorbirt. Sie bekommt dadurch einen ranzigen Geruch und Geschmack, wird bestimmter sauer, röthet Lackmuspapier, verliert die Eigenschaft beim Erkalten anzuschiessen und bildet mit Baryt ein in Alkohol viel leichter lösliches Salz als das Barytsalz der reinen Säure. Sie färbt sich dabei gelb oder braun, welche Farbe wohl von einem Nebenproduct abhängen dürfte. Nach Bromeis' Versuchen über die Oelsäure aus Butter will es scheinen, als könnte diese Oxydation der Säure schon anfangen, wenn sie noch als Elain mit Lipyloxyd verbunden ist; vielleicht kann sich ein Elain von einer oxydirten Oelsäure direct bilden, und in diesem Falle würde man bei der Verseifung, selbst wenn dabei der Zutritt von Sauerstoff auch noch so gut verhindert wäre, ein Gemenge von reiner und oxydirter Oelsäure bekommen. Gottlieb hat keine Versuche angestellt, um die Oelsäure aufs Maximum ihrer höheren Oxydirung zu brin-

gen, so dass keine sichere Kenntniss von der Grenze dafür erhalten wurde. Aber er analysirte eine stark oxydirte Säure, deren Zusammensetzung sehr gut der Formel $\dot{H} + C^{36}H^{64}O^{4}$ entsprach, und die Verbindung dieser Säure mit Aethyloxyd bestand aus $C^{4}H^{10}O + C^{36}H^{64}O^{4}$. Aus seiner Lösung der oxydirten Säure in Alkohol schied sich, wenn sie mit wenig Ammoniak versetzt und dann mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol im Ueberschuss vermischt wurde, ein Salz in lockeren Flocken ab, die sich leicht auswaschen liessen, sich nicht zersetzten und im luftleeren Raume getrocknet werden konnten. Ihre Zusammensetzung entsprach nach der Analyse der Formel $\dot{A}g\,C^{36}H^{64}O^{4} + 2\dot{H}\,C^{36}H^{64}O^{4} + \dot{H}$. Das Salz würde demnach eine Verbindung von 1 At. Oxyd mit 3 At. Säure und 3 At. Wasser sein. Aus allem diesem würde also demnach folgen, dass die Säure 1 At. Sauerstoff aufnimmt, während 1 At. Sauerstoff 1 Aequivalent Wasserstoff daraus wegführt. Aber da Gottlieb anführt, dass er aus derselben Säure sowohl durch Kälte als auch mittelst des Barytsalzes hätte unveränderte Oelsäure abscheiden können, so ist es klar, dass sie ein Gemenge von beiden Säuren war, und dass also die Analysen keinen Begriff von der höher oxydirten Säure geben können. Es steht zu hoffen, dass was in dieser Untersuchung noch mangelt, durch fernere Versuche mit der oxydirten Säure in ihrer Reinheit vollständig erbracht wird, und dass dann die durch die Oxydation veränderte Säure einen Namen bekommt.

Er hat ferner gefunden, dass wenn man die

Oelsäure bei + 100° der Luft ausgesetzt stehen lässt, sie nicht blos Sauerstoff aufnimmt, sondern auch Kohlenstoff verliert. Eine solche Säure, welche 5 Stunden lang bei + 100° dem völligen Zutritt der Luft ausgesetzt gewesen war, wurde bei der Analyse aus $C^{34}H^{66}O^{5}$ zusammengesetzt gefunden, was, wenn sie eine wasserhaltige Säure ist, der Formel $\dot{H} + C^{34}H^{64}O^{4}$ entsprechen muss. Aber auch hier wurden keine Versuche angestellt, um zu erfahren, ob die Veränderung vollendet worden war, so wie auch nicht über die Sättigungscapacität der Säure, was also für die richtige Kenntniss dieser Verwandlungen noch zu erforschen übrig ist.

Elaïdinsäure. Gottlieb fand, dass sich die reine Oelsäure durch salpetrige Säure ohne Färbung und ohne Gasentwickelung in weisse krystallisirte Elaïdinsäure verwandelt, welche vollkommen dieselbe Zusammensetzung wie die Oelsäure hat, von der sie also eine isomerische Modification ist. Er erinnert daran, dass die procentischen Resultate von Meyer's Analyse der Elaïdinsäure (Jahresb. 1842, S. 300), berechnet nach dem richtigeren Atomgewicht des Kohlenstoffs vollkommen mit Gottlieb's Analysen, sowohl der Oelsäure als auch der Elaïdinsäure übereinstimmen. Dagegen hat sich Meyer sowohl in Betreff der Zusammensetzungsformel als auch der Sättigungscapacität der Säure völlig geirrt. Er nahm nämlich an,

1) Merkwürdig ist es, dass auch Laurent's Analyse (Jahresb. 1839, S. 304) vollkommen damit übereinstimmt, so wie sie nach den ältern Atomgewichten für Kohlenstoff berechnet ist. Er gab dafür die Formel $\dot{H} + C^{36}H^{66}O^{5}$.

dass die Säure 7 At. Sauerstoff enthalte und 2 At. Basis sättige. Gottlieb bereitete elaïdinsaures Silberoxyd, und die Resultate der damit ausgeführten Analysen, deren Zahlen ich hier anzuführen für überflüssig halte, entsprechen vollkommen der Formel $\dot{A}g + C^{36}H^{66}O^{3}$. Meyer hatte elaïdinsaures Aethyloxyd analysirt, was er mit der Annahme von 3 At. Wasser darin seiner Formel ziemlich entsprechend bekam. Gottlieb hat gezeigt, dass Meyer's Analyse so gut gemacht ist, dass sie, wenn man sie nach richtigen Atomgewichten berechnet, genau der Formel $C^{4}H^{10}O + C^{36}H^{66}O^{3}$ entspricht.

Oelsäure und Elaïdinsäure haben, ungeachtet sie isomerisch sind, doch bedeutende Verschiedenheiten. Die Oelsäure reagirt nicht auf Lackmuspapier, die Elaïdinsäure röthet es stark. Die Oelsäure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die Elaïdinsäure dagegen in breiten Blättern. Die Oelsäure schmilzt bei + 14°, die Elaïdinsäure erst bei + 44°.

Gottlieb stellt einige Betrachtungen über die Wirkungsweise an, welche die salpetrige Säure ausübt, und er hält es vor der Hand als durch die Versuche dargelegt, dass sie nicht allein eine katalytische sei, sondern gleichzeitig auch die Folge einer chemischen, und dass dabei eine geringe Portion Ammoniak gebildet werde, wie schon Pelouze und Boudet gezeigt haben, und was auch seine Versuche bestätigen. Aber er hat vergessen, dass auch schweflige Säure dieselbe Wirkung ausübt, bei der dieser chemische Einfluss nicht denkbar ist. Es ist also wahrscheinlich, dass, welche Nebeneinflüsse die leichte Zersetzung der

salpetrigen Säure auch veranlassen kann, dies doch keinen Theil an der Ursache der Verwandlung nehmen, so dass diese aller Wahrscheinlichkeit nach eine rein katalytische ist. Gottlieb hat einen schönen Versuch angeführt, welcher dieses zu bestätigen scheint. Er schmolz Elaïdinsäure über einer etwas verdünnten, von salpetriger Säure freien Salpetersäure. Sie wurde da von nicht angegriffen. Dann schob er einen Kupferdraht in die Säure, welcher sogleich anfing Stickoxydgas zu entwickeln, welches in Blasen durch die geschmolzene Säure aufstieg, dann in Berührung mit der Luft salpetrige Säure bildete, welche von der Elaïdinsäure eingesogen wurde, und nach einer ¼ Stunde hatte sich diese in ein farbloses, zähes, schweres Liquidum verwandelt, welches in der Säure niedersank. Wurde dieses dann mit Wasser ausgewaschen, um anhängende Salpetersäure daraus zu entfernen, und in eine 20 Mal so grosse Quantität von Oelsäure gelegt, so verwandelt sich diese dadurch allmälig vollständig in Elaïdinsäure. Es kommt dabei nicht so sehr auf die Quantität an; eine sehr geringe Menge richtet in einer längeren Zeit ganz dasselbe aus. Uebergiesst man salpetrigsaures Bleioxyd und ein wenig Schwefelsäure mit Oelsäure, so vermag die salpetrige Säure ihre 200fache Gewichtsmenge Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln, aber es ist dazu eine längere Zeit erforderlich.

Wird rohe Oelsäure mit salpetriger Säure behandelt, so erhält man ausser der Elaïdinsäure einen rothen Körper, welchen Meyer genauer zu studiren versprach, was aber bis jetzt noch

nicht geschehen ist. (Dr. Meyer ist todt. D. Uebers.) Nach Gottlieb wird dieser Körper nicht aus reiner Oelsäure erhalten, und er ist also eine Folge der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die braunen färbenden Stoffe in dem rohen Oele.

Man hat angegeben, dass auch Margarinsäure, wenn sie in einer in Elaidinsäure übergehenden Oelsäure aufgelöst ist, ebenfalls in Elaidinsäure verwandelt werde, aber dies erklärt Gottlieb nach seinen Versuchen für einen Irthum.

Oxydirte Elaidinsäure.

Die Elaidinsäure oxydirt sich in der Luft, wenn man sie geschmolzen dem Luftwechsel aussetzt. Sie bekommt dann einen ranzigen Geruch, indem Theile davon abdunsten und sich an kälteren Stellen des Apparats condensiren. Das Oxydirte erstarrt nicht mehr. Eine Elaidinsäure, welche 14 Tage lang bei + 65° erhalten wurde, war gelb und dickflüssig geworden, sie erstarrte nicht und trocknete ganz ein, wenn sie auf eine Glasplatte ausgestrichen wurde. Salpetrige Säure gab ihr ihre früheren Eigenschaften nicht wieder. Sie wurde analysirt und ihre Zusammensetzung mit dem Resultat übereinstimmend gefunden, dass 1 Atom wasserhaltige Elaidinsäure noch 3 Atome Sauerstoff aufnimmt, ohne dass sich das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff verändert. Diese Verwandlung erfordert ein weiter ausgeführtes Studium.

Destillations-Producte der Oelsäure.

Bekanntlich verwandelt sich die Oelsäure beim Destilliren in Fettsäure. Gottlieb fand, dass sie diese Fettsäure um so reichlicher gibt, je reiner sie ist, und um so weniger, je höher man sie sich hat oxydiren lassen. Aber sie liefert dabei noch zwei andere Säuren, welche Gottlieb aus

dem gleichzeitig übergegangenen brenzlichen Oel durch kohlensaures Natron abschied. Als er sie dann mit Baryt verband, zeigte es sich, dass die eine Caprylsäure und die andere Caprinsäure ist. Ihre Quantität war ungefähr dieselbe aus reiner und aus oxydirter Oelsäure. Beim Destilliren der Elaidinsäure wurde sie nicht erhalten.

Oelsäure mit Salpetersäure.

Bekanntlich hat Laurent angegeben (Jahresb. 1839, S. 304), dass die Oelsäure durch Behandlung mit Salpetersäure nicht weniger als 7 nicht flüchtige Säuren liefert. Laurent untersuchte nicht das dabei erhaltene Destillat, aber dieses hat nun Redtenbacher [1]) einer Untersuchung unterworfen, und er hat in der übergegangenen sauren Flüssigkeit nicht weniger als 7 flüchtige fette Säuren gefunden, nämlich:

Buttersäure	=	$C^{8} H^{14} O^{3}$
Valeriansäure		$C^{10} H^{18} O^{3}$
Capronsäure		$C^{12} H^{22} O^{3}$
Oenanthsäure		$C^{14} H^{26} O^{3}$
Caprylsäure		$C^{18} H^{30} O^{3}$
Pelargonsäure		$C^{18} H^{34} O^{3}$
Caprinsäure		$C^{20} H^{38} O^{3}$

Unter diesen ist die Pelargonsäure neu. Sie hat ihren Namen davon, dass sie von Pless im Pelargonium roseum entdeckt worden ist.

Ich werde darauf wieder zurückkommen, wenn die Arbeit darüber ausführlich mitgetheilt worden sein wird.

Glycerinphosphorsäure.

Pelouze [2]) hat seine Untersuchungen über die Zusammensetzung des Glycerins fortgesetzt. Er

---

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 8.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 257.

hat sie völlig eben so gefunden und also bestätigt, wie sie aus seinem älteren Versuchen (Jahresb. 1838, S. 277) folgte. Der von ihm entdeckten Verbindung des Glycerins mit Schwefelsäure, worin das erstere der Paarling für die letztere ist, hat er jetzt eine neue Verbindung hinzugefügt, eine mit Glycerin gepaarte Phosphorsäure, welche er *Acide phosphoglycerique* nennt, und welche wir *Glycerinphosphorsäure* nennen wollen.

Wird Glycerin in seiner concentrirten Form mit zerstossener, glasartiger, d. h. wasserhaltiger Phosphorsäure vermischt, so verbindet sich diese damit unter Entwickelung von Wärme, welche, wenn die Masse 30 Grammen ausmacht, auf + 100° steigen kann.

Die Masse wird dann mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, und zuletzt vollständig mit Barytwasser. Die freie Phosphorsäure schlägt sich dabei nieder und die Lösung enthält glycerinphosphorsaure Baryterde. Die Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure genau so vermischt, dass dadurch gerade der Baryt ausgefällt wird. Dadurch erhält man eine Lösung der Glycerinphosphorsäure, welche nicht über einen gewissen Grad hinaus concentrirt werden kann, selbst durch Verdunsten im luftleeren Raume, ohne dass sich die Bestandtheile trennen, so dass die Lösung dann wasserhaltiges Glycerin und wasserhaltige Phosphorsäure enthält. Beim Sättigen mit Basen bildet sie Salze, welche fast sämmtlich in Wasser auflöslich sind, sich aber wenig in Alkohol lösen, so dass sie durch diesen aus ihrer Lösung in Wasser ausgefällt werden. Beim Ver-

brennen dieser Salze zu Asche lassen sie das neutrale phosphorsaure Salz der Basis zurück.

Das auf diese Weise ausgefällte Kalksalz löst sich leicht in kaltem Wasser, aber es ist so wenig in siedendem Wasser auflöslich, dass es sich grösstentheils abscheidet wenn man eine Lösung davon bis zum Sieden erhitzt, eine Eigenschaft, welche es mit dem weinphosphorsauren Baryt theilt. Die glycerinphosphorsaure Baryterde verträgt keine Erhitzung bis zu + 170°, ohne durch die Hitze zerstört zu werden. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,05	6	17,06
Wasserstoff	3,45	14	3,32
Sauerstoff	18,45	5	18,96
Phosphorsaurer Kalkerde	60,5	1	60,66

$= \dot{C}a^2\ddot{\overline{P}} + C^6H^{14}O^5$. Die Versuche mit den Salzen von Baryt und Bleioxyd ergaben eine ganz analoge Zusammensetzung.

Wir werden weiter unten erfahren, dass die Glycerinphosphorsäure in Verbindung mit Natron und mit Ammoniumoxyd im Eigelb vorkommt, und Pelouze hält es für nicht unwahrscheinlich, dass auch Glycerinschwefelsäure darin enthalten sei.

Metacetonsäure.

Redtenbacher[1]) hat gefunden, dass Glycerin, wenn man es in vielem Wasser auflöst und die Lösung mit Hefe vermischt einer angemessenen Temperatur aussetzt, allmälig sauer wird und sich in Metacetonsäure (Jahresb. 1846, S. 552) verwandelt.

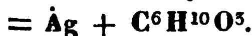
Es wurde eine Lösung von Glycerin in vielem

1) Översigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 9.

Wasser mit ausgewaschener Hefe vermischt und mehrere Monate lang in einer Temperatur zwischen $+20^0$ und $+30^0$ stehen gelassen. Nach einiger Zeit fing die Flüssigkeit an sauer zu werden, es entstand eine schwache Gasentwickelung, die Hefe schwamm auf der Oberfläche und fing an schimmelig zu werden. Die freie Säure wurde von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron gesättigt, das verdunstende Wasser ersetzt und die aufschwimmende Hefe niedergerührt. Sobald die Flüssigkeit nach der letzten Sättigung nach einiger Zeit nicht wieder sauer geworden war, wurde sie filtrirt und in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Salz war gelblich und hatte einen schwachen Geruch nach Sauerkraut.

Das Salz wurde mit einer getroffenen Quantität Schwefelsäure vermischt und dann destillirt. Das Destillat war milchig, sehr sauer, an der Oberfläche schwammen Oeltropfen, und es roch nach Sauerkraut. Es wurde mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag schwärzte sich ein wenig durch eingemengte Ameisensäure. Er wurde in siedendem Wasser aufgelöst, woraus er beim Erkalten in kleinen, harten, körnigen Krystallen wieder anschoss, die sich beim Erhitzen schmelzen liessen und im Uebrigen alle Eigenschaften des metacetonsauren Silberoxyds besassen. Das Silbersalz wurde mit folgendem Resultat analysirt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	19,89	6	19,89
Wasserstoff	2,70	10	2,76
Sauerstoff	12,78	3	13,26
Silberoxyd	64,63	1	64,09


$= \dot{A}g + C^6 H^{10} O^3$.

Nach dem Auskrystallisiren des eben angeführten Salzes schoss ein anderes Silbersalz aus der Flüssigkeit an, welches sich zufolge seiner Eigenschaften und Zusammensetzung als das durch Gottlieb bekannt gewordene Doppelsalz von metacetonsaurem und essigsaurem Silberoxyd zu erkennen gab.

Es ist also klar, dass bei dieser Bereitungsmethode die Metacetonsäure in einer so viel grösseren Menge hervorgebracht wird, als Essigsäure, dass man die erstere Säure mit Leichtigkeit rein erhalten kann, was nicht bei den vorher bekannten Bereitungsmethoden der Fall ist. Es hat sich nun auch gezeigt, dass die Metacetonsäure dieselbe Eigenschaft besitzt, wie Valeriansäure, Buttersäure, u. s. w., dass sie sich nämlich nicht nach allen Verhältnissen in Wasser auflöst, sondern dass sie in Gestalt von Oeltropfen auf der concentrirten Lösung schwimmt, woraus sie abgeschieden wird.

Es verdient bemerkt zu werden, dass sowohl die Metacetonsäure als auch das Metaceton niedrigere Oxydationsstufen von einem Kohlenwasserstoff $= C^6 H^{10}$ sind, welcher auch in der Milchsäure enthalten ist. Sie entstehen ebenfalls aus Zucker und sie können daher als eine fortlaufende Oxydationsreihe angesehen werden. In Betreff des Metacetons und der Metacetonsäure ist kein Zweifel übrig, dass das Verhalten zwischen ihnen ein solches ist. Aber so lange es nicht glückt, durch eine höhere Oxydation die Metacetonsäure in Milchsäure und durch eine Art Reduction die letztere wieder in die erstere zu verwandeln, kann man nicht sicher werden, dass $C^6 H^{10}$ in beiden ratio-

nell mehr gleich ist, als $C^{14}H^{10}$ in der Benzoësäure, $C^{14}H^{10}O^{3}$, und in der Spirsäure, $C^{14}H^{10}O^{5}$.

Jedenfalls sind die Namen Metaceton und Metacetonsäure nicht passend. Ich schlage daher vor, die Säure nach der Entstehung aus Glycerin *Glycersäure* und das Metaceton *Glyceroxyd* zu nennen.

Flüchtige Oele. Terpenthinöl.

Guibourt und Bouchardat [1]) haben verschiedene Terpenthinölsorten verglichen in Betreff ihres Vermögens, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen. Die Terpenthinöle von Pinus maritima, argentea, Larix, europaea und andere europaeische Terpenthinöle drehen die Polarisationsebene nach Links, das von P. maritima am stärksten und das von P. Larix am schwächsten. Aber ein Terpenthinöl, welches viel in dem englischen Waarenhandel vorkommt, und welches in Nordamerika aus P. Taeda bereitet wird, dreht die Polarisationsebene fast eben so stark nach Rechts, wie das von P. maritima nach Links. Dessenungeachtet dreht die Terpenthinart, woraus das Oel destillirt wird, die Ebene nach Links. Im Uebrigen ist die Stärke der Drehung der Ebene nicht bestimmt gleich, und sie variirt nach ungleichen Umständen beim Rectificiren des Oels, was wohl darin seinen Grund hat, dass alle diese flüchtigen Oele Gemenge von wenigstens zwei isomerischen sind, welche wohl nicht genau gleich auf das Licht wirken, und welche also, wenn ihr wechselseitiges Verhältniss variirt, diese ungleichen Resultate im polarisirten Lichte veranlassen müssen.

Bouchardat [2]) hat gezeigt, dass Terpenthinöl,

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 17.
2) Das. p. 87.

wenn man es für sich, d. h. ohne Wasser rectificirt, die Polarisationsebene mehr nach Links dreht, als wenn es mit Wasser destillirt worden ist, und dass, wenn man das Oel vor dem Rectificiren von Ziegelsteinen einsaugen lässt und aus diesen wieder abdestillirt, das übergehende Oel verändert ist, eine gelbliche Farbe hat, einen von Thymian, Petroleum und Terpenthinöl gemengten Geruch hat, und dass sein specif. Gewicht von 0,8736 auf 0,842 vermindert ist. Der Siedepunkt ist von + 156° oder + 158° zu + 154° verringert, und ausserdem hat es das Vermögen die Polarisationsebene nach Links zu drehen um mehr als die Hälfte verloren. Um diese Eigenschaften auf ihren höchsten Punkt zu bringen, musste das Oel auf diese Weise rectificirt werden, weil ein wenig davon noch unverändert übergegangen war. In diesem Falle bildet sich eine Portion von einem Oel, welches viel flüchtiger ist, als die übrigen, und welches die Ursache ist, dass das Oel schon bei + 85° anfängt zu sieden. Aber die Quantität davon ist nicht gross, und der Siedepunkt steigt rasch auf + 154°.

Das so veränderte Terpenthinöl hat dieselbe Zusammensetzung wie vorher, aber es hat eine Eigenschaft bekommen, die ihm einen sehr hohen Werth gibt, und welche darin besteht, dass es Kautschuck auflöst und davon wieder abdunstet, ohne dasselbe klebrig oder so übelriechend zurückzulassen, wie rectificirtes Steinkohlenöl verursacht, wenn dieses als Lösungsmittel angewandt wird. Daher wird das mit Ziegelsteinen rectificirte Terpenthinöl jetzt in England und Frankreich allge-

mein als Lösungsmittel für das Kautschuck angewandt.

Entdeckung von Terpenthinöl in anderen Oelen.

Merō[1]) hat eine Methode angegeben, um eine Verfälschung gewisser flüchtiger Oele mit Terpenthinöl zu entdecken, welche darin besteht, dass solche Oele, welche fette Oele nicht oder nur unbedeutend auflösen, diese Eigenschaft bekommen, wenn sie mit Terpenthinöl vermischt sind. Z. B. wenn Oleum Majoranae, Lavandulae, L. Spicae var. latifoliae, Salviae, Thymiae, Anthos, Absinthii, Menthae piperitae mit einem gleichen Volum Mohnöl gut durchgeschüttelt werden, so erhält man ein milchähnliches Gemische, wenn das Oel rein ist, aber das Gemisch wird klar, wenn das Oel mit Terpenthinöl verfälscht war.

Säure in altem Wachholderbeeröl.

Aschoff[2]) hat die Säure untersucht, welche in altem Wachholderbeeröl vorkommt und die Ursache ist, dass dieses Oel Lackmuspapier röthet. Sie ist, gleichwie die im Terpenthinöl, Ameisensäure. Das saure Oel wird mit Wasser und kohlensaurem Kalk geschüttelt, bis alle Reaction verschwunden ist, die Flüssigkeit verdunstet, das Salz in Alkohol aufgelöst und mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol vermischt, wodurch ameisensaures Bleioxyd niedergeschlagen wird, erkennbar an seinen Eigenschaften.

Anisöl.

Cohours[3]) hat gefunden, dass das Stearopten aus Anisöl in Gasform dieselben Veränderungen im specif. Gewicht je nach ungleich hoher Temperatur zeigt, wie Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure u. s. w. Sein theoretisches specifisches

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 302.

2) Archiv d. Pharm. XL, 272.

3) Poggend. Ann. LXV, 423.

Gewicht, d. h. wenn sich seine Bestandtheile zu 4 Volumen condensirt haben, ist = 5,18. Die Versuche bei ungleichen Temperaturen gaben folgende Resultate:

bei + 245°	Specif. Gewicht	=	5,98
260			5,73
270			5,64
325			5,22
338			5,19

Anisöl mit Salpetersäure. Anisal. Hydrüre d'anisyle.

Cahours [1]) hat ferner angegeben, dass wenn man das Stearopten aus Anisöl mit einer verdünnten Salpetersäure behandelt, um daraus die Anissäure oder, was dasselbe ist, Dragonsäure (Jahresb. 1844, S. 413) zu bereiten, sich im Anfange der Operation ein schweres Oel von röthlicher Farbe bildet, welches ein neuer Körper ist. Es wird durch Waschen mit Wasser gehörig von Salpetersäure befreit, dann kalt mit einer schwachen Lauge von Kali behandelt, welches zugleich gebildete Dragonsäure auszieht, darauf wieder gewaschen und durch Rectificiren gereinigt. Diesen öläbnlichen Körper hat er Hydrüre d'anisyle genannt.

Er ist öläbnlich, hat einen Stich ins Gelbe, riecht aromatisch wie Heu, schmeckt brennend, und hat 1,09 specif. Gewicht. Sein Siedepunkt fällt zwischen + 253° und 255°. Wasser nimmt den Geruch davon an, Alkohol und Aether lösen es nach allen Verhältnissen. Er oxydirt sich allmälig in der Luft und verwandelt sich in Dragonsäure. In der Kälte wird er nicht von kaustischem Kali angegriffen, selbst wenn dieses concentrirt ist.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 483.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus (C=75,0 und H=12,5):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	70,52	16	70,58
Wasserstoff	5,98	16	5,88
Sauerstoff	23,50	4	23,54

= $C^{16}H^{16}O^{4}$. Da das Anisöl aus $C^{20}H^{24}O^{2}$ besteht, so ist es klar, dass seine Verwandlung in diesen Körper darin besteht, dass 4 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Wasserstoff auf Kosten der Salpetersäure oxydirt werden und austreten, während der Rest noch 2 Atome Sauerstoff aufnimmt. Aus dem Kohlenstoff entsteht dabei Oxalsäure, welche in der Lösung in Salpetersäure enthalten ist.

Die Dragonsäure oder Anissäure besteht aus $C^{16}H^{14}O^{5}$. Dieser ölartige Körper unterscheidet sich also davon dadurch, dass er 2 Atome Wasserstoff mehr und 1 Atom Sauerstoff weniger enthält als die Säure.

Der Namen Hydrüre d'anisyle ist von allen Seiten unpassend. Ein oxydirter Körper kann nicht die Endigung *yl* bekommen, und der Name, theoretisch aufgefasst, bedeutet eine Verbindung von $C^{16}H^{14}$ mit mehr Wasserstoff, aber keinen Sauerstoff. Die Ansicht, nach welcher das Bittermandelöl den Namen Hydrüre de Benzoyle bekam, ist jetzt hinreichend widerlegt, als dass man eine darauf fussende Nomenklatur vertheidigen könnte. Ich will daher den Körper ganz empirisch *Anisal* nennen.

Verwandlungen des Anisals. a) Durch *Brom.* Wasserfreies Brom vereinigt sich, wenn man es auf Anisal tropft, damit unter Erwärmung und

unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, wo
auf die Masse bald erstarrt. Man vermischt si
dann mit ein wenig Aether, um unveränderte
Oel auszuziehen, presst sie zwischen Löschpapier
und löst sie dann in mehr Aether auf, woraus si
in weissen, seideglänzenden Krystallen erhalte
wird. Das Product kann grösstentheils unverän
dert destillirt werden. Mit kaustischem Kali gib
es Bromkalium und dragonsaures Kali. Cahour
hat es analysirt und dafür die Formel $C^{16} H^{14} Br^{2} O$
gegeben. Die Formel dürfte hinreichend richtig
sein, aber die Analyse stimmt nicht gut damit
überein, offenbar aus dem Grunde, weil die Ver-
bindung noch ein wenig Anisal enthielt.

b) Durch *Ammoniak*. Giesst man 1 Theil Anisal und 4 bis 5 Theile kaustisches Ammoniak in eine Flasche und lässt sie verschlossen stehen, so fangen Krystalle an sich in dem Anisal zu bilden, in welche dasselbe zuletzt vollständig verwandelt wird. Ist noch ein wenig unzersetztes Anisal darin enthalten, so kann man dieses zwischen Löschpapier auspressen. Cahours nennt diesen neuen Körper *Anishydramide*.

Er bildet schneeweisse, harte Prismen, die sich leicht zu Pulver reiben lassen. Er hat einen schwachen Geruch, der ihm wohl fremd, aber schwierig ganz zu entfernen ist. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich in warmem Alkohol und in Aether, und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. Er löst sich auch bei sehr geringer Erwärmung in concentrirter Salzsäure, aber er schiesst daraus beim Erkalten wieder an. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,16	24	74,23
Wasserstoff	6,17	24	6,18
Stickstoff	7,31	2	7,21
Sauerstoff	12,36	3	12,38

Cahours berechnet die Anzahl der Atome ppelt so hoch. Ist er ein Amid, wie der Name deuten würde, so wäre die Formel NH^2 + $^4H^{20}O^3$. Aber Cahours hat nicht untersucht, Kochen mit concentrirtem Alkali oder mit star- Säuren Ammoniak und die Säure hervorbringt, t deren niedrigeren Oxyd das Amid verbunden wesen ist.

c) Durch *Kalihydrat.* Auf nassem Wege übt lihydrat keine Wirkung auf das Anisal aus, nn es dabei nicht von der Luft berührt wird, durch sich das Anisal rascher zu dragonsaurem li oxydirt.

Tropft man dagegen Anisal auf schmelzendes lihydrat, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und bei wird eine Verbindung gebildet, welche das li bald breiartig macht, und welche dragonsau- s Kali ist. 1 Atom $C^{16}H^{16}O^4$ zersetzt 1 At. asser und verbindet sich mit dessen Sauerstoff, ährend 4 At. Wasserstoff, 2 At. aus dem Was- r und 2 aus dem Anisal, gasförmig weggehen.

Verwandlungen der Dragonsäure durch Chlor und Brom.

Cahours [1]) hat ferner die Verwandlungen r aus Anisöl gebildeten Dragonsäure durch Chlor d Brom untersucht und er ist dabei zu den- lben Resultaten gekommen, wie Laurent (Jah- sb. 1844, S. 411).

Aus dem bromdragonsauren Kali bekam er bei

1) Ann. der Chem. und Pharm. XIV, 495.

trockner Destillation einen ölartigen Körper, welchen er nach der empirischen Formel $C^{14}H^{14}Br^2O^2$ zusammengesetzt fand.

Dragonöl.

Gerhardt[1]) hat gezeigt, dass Dragonöl mit dem Stearopten aus Anisöl isomerisch ist, und dass sein specif. Gewicht in Gasform dieselben Variationen in ungleichen Wärmegraden hat, wie das des Anisöls. Dass sie nicht identisch sind, zeigt sich deutlich aus ihrer ungleichen Aggregationsform, das Dragonöl erstarrt nicht bei 0°, so wie auch aus ihrem verschiedenen Geruch. Dessen ungeachtet sind die Körper, welche aus ihnen durch chemische Reagentien hervorgebracht werden, identisch.

Verwandlungen des Dragonöls und Anisöls durch concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Chloride.

Wird eins von diesen Oelen in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, oder in einem von den wasserfreien Chloriden, welche wasserfreien Alkohol in Aether verwandeln können, und Wasser hinzugemischt, so scheiden sich Flocken von einem veränderten Körper ab, welchen Cahours Anisoën genannt hat (Jahresb. 1843, S. 317).

Geschieht aber die Zersetzung dieser Lösungen nicht durch Wasser, sondern statt dessen durch Hitze, so erhält man andere Producte, von denen ein harzähnlich, ein zweites flüssig ist und ein drittes Krystalle bildet.

Giesst man auf den Boden eines flachen Gefässes eine dünne Schicht von Dragonöl und tropft dann Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinein, so vereinigen sie sich unter Wärme-Entwickelung, und man erhält, wenn nicht zu viel Schwefelsäure hinzugesetzt wurde,

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 267.

eine harte Masse, welche, wenn man sie mit lauwarmem Wasser auswäscht, einen gelben harzähnlichen Körper zurücklässt. In dem Wasser löst sich eine geringe Portion von einer gepaarten Schwefelsäure auf.

Dieser harzähnliche Körper hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Dragonöl, die durch die empirische Formel $C^{10}H^{12}O$ oder durch Multipla davon ausgedrückt werden kann.

Schmilzt man Zinnchlorid in einer tubulirten Retorte und lässt dann Dragonöl tropfenweise hineinfallen, so vereinigt sich dieses mit dem Chlorid und wird roth. Erhitzt man dann stärker, so geht ein öläbnliches Product über, indem sich einige Krystalle im Retortenhalse ansammeln. Dasselbe flüssige Product wird erhalten, wenn man den eben angeführten harzähnlichen Körper destillirt. Es ist mit dem Harze isomerisch.

Wird dieses Oel mit Zinnchlorid rectificirt, so bekommt man jedes Mal mehr Krystalle. Durch Waschen mit Alkohol kann das Oel daraus entfernt werden. Sie bedürfen über $+ 100^{0}$ um zu schmelzen, erstarren beim Erkalten krystallinisch und lassen sich unverändert sublimiren. Die Zusammensetzung derselben ist ebenfalls $C^{10}H^{12}O$.

Löst man den flüssigen Körper in einem Ueberschuss von Schwefelsäure auf, so erhält man durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Baryt ein Salz einer gepaarten Schwefelsäure, welche er Anethinschwefelsäure nennt. Das Salz krystallisirt nicht und besteht aus $\dot{B}a\dddot{S}C^{10}H^{12}O+\dot{H}$. Gerhardt nimmt darin H^{11} an, wiewohl er 0,2 Proc. Wasserstoff im Ueberschuss erhielt.

Wermuthöl. Leblanc[1]) hat das über ungelöschten Kalk rectificirte Wermuthöl studirt. Das rohe Oel fängt bei + 180° an zu kochen, aber der Siedepunkt steigt dann. Man sammelt auf was zwischen + 200° und + 205° übergeht. Das gereinigte Oel hat einen durchdringenden Geruch und einen brennenden Geschmack. Bei 21° hat es ein specif. Gewicht von 0,973. Sein Gas hat 5,3 specif. Gewicht. Es dreht die Polarisationsebene nach Rechts, gleichwie Campher, aber weniger als dieser. In Betreff der Zusammensetzung ist es mit Campher isomerisch, und es gibt beim trocknen Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure dasselbe Oel wie Campher, nämlich $C^{10}H^{14}$.

Freie Säure im Wermuthöl. Du Mênil[2]) hat im alten Wermuthöl eine freie Säure gefunden. Dieselbe ist auch in dem Wasser enthalten, welches mit dem Wermuthöl übergeht, wenn man den Wermuth mit Wasser destillirt. Sie gibt mit Bleioxyd ein neutrales und ein basisches Salz, welche beide löslich sind. Wird sie aus concentrirten Lösungen ihrer Salze durch Schwefelsäure abgeschieden, so setzt sich ein Theil davon aus der Flüssigkeit in Gestalt eines Oels ab. Weiter ist sie nicht bestimmt worden.

Styrol. Ueber das flüchtige Oel im Storax liquidus haben Blyth und Hofmann[3]) eine sehr schöne Arbeit mitgetheilt.

Das Oel wurde mit Wasser aus 20 Pfund Storax liquidus abdestillirt, nachdem 7 Pfund kohlensaures Natron zugesetzt waren, um die Zimmt-

1) L'Institut. Nr. 606. p. 286.
2) Buchn. Repert. Z. R. XXXVI, 176.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LIII, 289.

säure darin zurückzuhalten. Die Ausbeute an Oel war verschieden, je nach der ungleichen Beschaffenheit des Balsams. Einmal wurden 12 Unzen Oel aus 41 Pfund erhalten, ein anderes Mal kaum 3 Unzen aus 27 Pfd. Das erhaltene Oel schwamm auf dem Wasser, hatte einen Stich ins Gelbe, war aber im Uebrigen ziemlich rein. Ein geringer Gehalt an Wasser wurde mit Chlorcalcium weggenommen. Beim Rectificiren wurde das Oel dann farblos erhalten. Aber dabei erleidet es eine merkwürdige Umsetzung, welche darin besteht, dass es, nachdem es eine Weile mit unverändertem Siedepunkte gekocht hat, zu kochen aufhört, worauf die Temperatur auf ein Mal steigt, während der Rückstand zähe und dickflüssig wird. Man muss dann sogleich die Retorte vom Feuer nehmen. Ungefähr destilliren $\frac{7}{8}$ von dem Oel über, so dass ein $\frac{1}{8}$ zurückbleibt, was aber nicht jedes Mal gleich ist.

Das Styrol ist äusserst leicht flüssig, farblos, riecht anhaltend eigenthümlich aromatisch, etwas nach Benzin und Naphtalin, und hat einen brennenden Geschmack. Es erhält sich noch bei — 20° flüssig, bricht das Licht sehr stark und der Brechungscoëfficient ist für das rothe Licht 1,532. Das specif. Gewicht = 0,924 bei + 15°. Es siedet unveränderlich bei + 145°,75 und destillirt, aber stets mit Hinterlassung des angeführten Rückstandes. In der Luft verflüchtigt es sich leicht und der Fettfleck, welchen es auf Papier macht, verschwindet sehr rasch. Sein Gas kann unverändert durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet werden. Mit wasserfreiem Alkohol und Aether mischt es sich nach allen Verhältnissen, und

von wasserhaltigem Alkohol wird es um so weniger aufgelöst, je mehr Wasser darin enthalten ist. Wasser nimmt Geruch und Geschmack davon an. Im Uebrigen mischt es sich mit Holzalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Es löst in der Wärme Schwefel und Phosphor auf, die dann beim Erkalten auskrystallisiren.

In seiner Zusammensetzung enthält es, wie Marchand schon früher bestimmt hatte, eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, deren absolute Anzahl sich aus den Verbindungen des Styrols mit Chlor und Brom zu der folgenden feststellen lässt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	92,27	16	92,30
Wasserstoff	7,92	16	7,70

Styrolchlorür. Setzt man das Styrol einem langsamen Strom von trocknem Chlorgas aus, indem der Zutritt des Sonnenlichts dabei gehörig verhindert und das Oel kalt erhalten wird, so absorbirt es das Chlor, ohne dass sich Salzsäure bildet. Die Verbindung bleibt flüssig, wird aber sehr dickflüssig und bekommt einen Geruch nach Citronenöl und nach Wachholderöl. Wenn dann Salzsäure zu entstehen anfängt, ohne dass Sonnenlicht oder Wärme mitwirken, so ist die Verbindung fertig und der Versuch wird unterbrochen. Es ist nicht so leicht, diese Verbindung zu bereiten, ohne dass die Wirkung des Chlors zu weit geht. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,26	16	54,94
Wasserstoff	4,70	16	4,57
Chlor		2	40,52

Wird das Styrolchlorür erhitzt, so entwickelt sich Salzsäuregas, indem eine weniger wasserstoffhaltige Chlorverbindung entsteht. Dasselbe findet statt, wenn man das Styrol mit Chlorgas im Sonnenlichte oder in der Wärme behandelt, wobei ein sehr zähes Liquidum gebildet wird, welches nicht weiter untersucht wurde.

Das Styrol verhält sich gegen Brom eben so wie gegen Chlor. Es verbindet sich damit zu einem Bromür, wobei aber Sonnenlicht und Wärme vermieden werden müssen. Hat man das Styrol in einem Gefässe, umgeben mit kaltem Wasser und setzt das Brom tropfenweise hinzu, so dass die Masse nach jedem Tropfen erst wieder erkaltet, so entwickelt sich keine Bromwasserstoffsäure. Zuletzt wird die Verbindung fest und krystallinisch. Sie hat denselben Geruch, wie die Chlorverbindung, schmilzt in siedendem Wasser und ist darin unlöslich. Sie löst sich in Alkohol und scheidet sich aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Tropfen wieder ab, welche nicht eher als beim Umschütteln erstarren. Von Aether wird sie fast nach allen Verhältnissen aufgelöst. Styrolbromür.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	36,23	16	46,85
Wasserstoff	3,18	16	3,07
Brom	59,83	2	60,08

Löst man sie in Alkohol auf und setzt Kali hinzu, so scheidet sich Bromkalium ab, indem eine andere bromhaltige Verbindung gebildet wird.

Kocht man Styrol mit Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage, so zersetzt es sich sehr schwierig, indem viel Styrol mit der Salpetersäure Verwandlungen des Styrols. Nitrostyrol.

überdestillirt, welches von Zeit zu Zeit, 5, 6 und mehrere Male zurückgegossen werden muss. Wenn die Verwandlung vollendet zu werden anfängt, so ist das Styrol braun geworden, zu Boden gesunken, und die Dämpfe riechen nicht mehr nach Styrol, sondern sie haben einen eignen scharfen Zimmtgeruch, welcher die Augen zu Thränen reizt. Es erstarrt dann beim Erkalten und wird harzähnlich. Aus der Lösung setzen sich blättrige Krystalle ab, welche theils von Benzoësäure und theils von Benzoësalpetersäure ausgemacht werden.

Das zur Entfernung der sauren Flüssigkeit ein Paar Mal mit kaltem Wasser gewaschene Harz löst sich beim Erhitzen mit Wasser in einem Destillations-Apparate auf, indem mit den Wasserdämpfen ein ölähnlicher Körper übergeht, welcher den scharfen Zimmtgeruch hat und in der Vorlage allmälig zu Krystallen erstarrt. Wenn das Wasser anfängt klar überzugehen, wird das Destilliren unterbrochen. Aus der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit schiessen beim Erkalten die angeführten Säuren an.

Der überdestillirte, riechende und krystallisirende Körper ist Simon's Nitrostyrol (Jahresb. 1841, 407), und er besitzt die Eigenschaften, welche Simon richtig davon angegeben hat. Aus einer Lösung in siedendem Alkohol schiesst er in schönen Krystallen an, welche den angeführten Geruch und einen brennenden, aber süssen Geschmack haben.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	64,04	16	64,36
Wasserstoff	4,96	14	4,69
Stickstoff	10,30	2	9,50
Sauerstoff	20,70	4	21,45

$= C^{16}H^{14}O + \ddot{N}$. Ein Atom Styrol hat 1 At. Salpetersäure zersetzt, wodurch 1 At. Wasser und $C^{16}H^{14}$ gebildet wurden, welches letztere sich dann mit 1 At. Sauerstoff und 1 At. salpetriger Säure vereinigte.

Eine Lösung von Nitrostyrol in Alkohol gibt, wenn man sie mit Kali versetzt und dann destillirt, zuerst Alkohol und dann einen rothgelben, öläbnlichen Körper, welcher nicht Nitrostyrol war, aber er wurde in zu geringer Menge erhalten, um genauer untersucht werden zu können.

Durch Behandlung des Nitrostyrols in Alkohol mit Ammoniumsulfhydrat versuchten sie vergebens, eine Salzbasis hervorzubringen.

Wird Styrol mit einem Gemenge von Schwefelsäure, Wasser und zweifach-chromsaurem Kali destillirt, so geht der grösste Theil unverändert über, aber zuletzt, wenn die Masse anfängt concentrirt zu werden, kommt Benzoësäure.

Von rauchender nordhäuser Schwefelsäure wird das Styrol mit Wärme-Entwickelung aufgelöst zu einer zähen und dunkelgefärbten Masse, aus welcher Wasser einen braunen harzähnlichen Körper abscheidet. Das Wasser enthält dann eine gepaarte Schwefelsäure, deren Barytsalz nicht krystallisirt werden kann.

Der nicht flüchtige Körper, in welchen ein Theil von dem Styrol beim Destilliren übergeht, ist eine feste, isomerische Modification davon, wel- Metastyrol.

che beim Erkalten so klar und farblos erstarrt wie Glas. Dieser Körper ist es, welchen Simon Styroloxyd nannte. Er hat den Geruch und den Geschmack des Styrols verloren, so dass er geruch- und geschmacklos ist. Wird das Styrol in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis zu + 200° erhitzt, so erstarrt es in ¼ Stunde zu Metastyrol, ohne dass sich etwas davon entwickelt. Bei + 100° geschieht die Verwandlung erst in 2 bis 3 Tagen.

Das Metastyrol erweicht in der Wärme, so dass es wie ein Harz in Fäden gezogen werden kann, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, so wohl kalt als auch warm, löst sich in siedendem Aether sehr wenig und bleibt nach dem Verdunsten desselben in Gestalt einer Haut zurück, welche von dem Glase abgelöst werden kann und dann wie eine Eihaut aussieht. Das ungelöste quillt in dem Aether zum mehrfachen Volum auf, wie Kautschuck. In diesem Zustande hält es den Aether hartnäckig zurück und bleibt nach dessen Austreiben in der Wärme als eine weisse, poröse Masse zurück. Terpenthinöl löst eine Spur davon auf. Kalte Schwefelsäure hat keine Wirkung darauf, aber in der Wärme zersetzen sie sich einander.

Erhitzt man das Metastyrol in einer Retorte mit Vorlage, so schmilzt es zuerst, dann kommt es in Sieden und es destillirt wieder hergestelltes Styrol fast ohne Rückstand über. Man kann also nach Belieben Styrol in Metastyrol und dieses wieder in jenes verwandeln.

Metastyrol mit Salpetersäure.

Wird feingeriebenes Metastyrol mit rauchender Salpetersäure gekocht, so löst es sich auf, indem es eine Verwandlung erleidet. Reicht dazu die Quantität der Säure nicht hin, so setzt sie

beim Erkalten einen schleimigen Niederschlag ab, welcher unverändertes Metasyrol enthält. Man muss daher dann so viel Säure hinzusetzen, dass sie nach neuer Erhitzung beim Erkalten klar bleibt. Wird die Säure dann mit Wasser vermischt, so scheidet sich ein weisser, käsiger, zuweilen gelblicher Niederschlag ab, den man durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure befreit, und darauf mit Alkohol von Benzoësäure. Nach dem Trocknen ist er ein weisses amorphes Pulver, welches in concentrirter Salpetersäure oder in Schwefelsäure unauflöslich ist. Beim Erhitzen bis zu einem gewissen Grade brennt es mit einer schwachen Verpuffung ab. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,32	14	61,69
Wasserstoff	4,71	12	4,40
Stickstoff	10,06	2	10,40
Sauerstoff	23,91	4	23,51

$= C^{14}H^{12}O + \ddot{N}$. Sie nennen es *Nitrometastyrol*. Auf diesen Grund äussern sie die Vermuthung, dass Styrol bei seiner Verwandlung in Metastyrol von 7 Atomen $C^{16}H^{16}$ in 8 Atome $C^{14}H^{14}$ übergehe. Das Nitrometastyrol gibt bei der trocknen Destillation mit Kalk Ammoniak und Anilin, und setzt viel Kohle in dem Kalk ab.

Nach diesen sehr aufklärenden Versuchen kommen sie zu der Frage, ob das mit dem Styrol isomerische Cinnamomin, welches Simon und Marchand untersucht haben und welches durch trockne Destillation von Zimmtsäure mit 4 Atomen Baryterde erhalten wird, $C^{16}H^{16}$, Styrol sei oder nicht. Das erstere siedet bei + 89° und hat ein specif. Gewicht von 0,88. Das letztere

dagegen hat seinen Siedepunkt bei + 140° und gibt mit Brom eine krystallisirende Verbindung. Aber dies beweist wohl nicht, dass sie doch einerlei Körper sind. Bei den Versuchen, welche Blyth und Hofmann anstellten, indem sie diese 3 Körper in einer verschlossenen Röhre eine halbe Stunde lang bis zu + 200° erhitzten, war das Styrol erstarrt, während dagegen die beiden anderen flüssig geblieben waren.

Dagegen fanden sie dass die Körper, welche Glénard und Boudault als Destillations-Producte vom Drachenblut unter dem Namen Draconyl und Nitrodraconyl (Jahresb. 1846, S. 856) beschrieben haben, vollkommen identisch sind mit Metastyrol und Nitrometastyrol.

Sie hatten Gelegenheit, Versuche mit einem aus Drachenblut bei 180° destillirten Oele anzustellen. Als dieses für sich rectificirt wurde, ging zuerst das von den französischen Chemikern unter dem Namen Dracyl beschriebene Oel über, darauf dieses gemengt mit Styrol, dann nur allein Styrol und nun erstarrte der Rückstand zu Metastyrol. Es ist also klar, dass in dem Dracyl der französischen Chemiker Styrol enthalten ist, welche beide isomerisch sind, wovon aber das letztere bei den wiederholten Rectificationen zur Entfernung des Draconyls zuletzt in Metastyrol verwandelt wurde. Daraus erklären sich ihre undeutlichen Angaben, dass nämlich das Draconyl, wiewohl selbst nicht flüchtig, sich mit anderen Kohlenwasserstoffen destilliren lasse.

Myrrhenöl. Ruickoldt[1]) hat ein flüchtiges Oel aus der

1) Archiv d. Pharm. XLI, 10.

Myrrhe beschrieben. Die Myrrhe wurde in Alkohol aufgelöst, der Alkohol bis zu einem syrupartigen Rückstand verdunstet und dieser in einer Retorte mit wenigem Wasser vermischt und destillirt, indem von Zeit zu Zeit mehr Wasser zugesetzt wurde, bis das Destillat nicht mehr milchig überging.

Das aus dem Wasser abgeschiedene Oel war dickflüssig, gelblich und von einem durchdringenden Geruch und Geschmack nach Myrrhe. Es betrug 2,18 Proc. vom Gewicht der Myrrhe. Es schwamm auf Wasser, sank aber in Alkohol zu Boden. In der Luft wurde es dickflüssiger und stärker gefärbt. Es löst sich in Alkohol und Aether. Aus Alkohol wird es durch Wasser in Gestalt einer gelblichen Milch gefällt, welche Lackmuspapier stark röthete.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	79,607	22	80,040
Wasserstoff	10,430	34	16,274
Sauerstoff	9,963	2	9,686

Auf diese Atom-Zusammensetzung kann man sich jedoch schwerlich verlassen, indem sich das Oel so leicht in der Luft verändert, und indem es ausserdem schon einen sauer gewordenen Theil enthalten zu haben scheint.

Bley und Diesel [1]) erhielten beim Destilliren der Myrrhe mit Wasser 1,6 bis 3,4 Procent Myrrhenöl. Diese Verschiedenheit rührt nach ihrer Ansicht von der Eigenschaft des Oels her,

1) Archiv d. Pharm. XLI, 10.

sich in der Luft allmälig zu verharzen, weshalb sie anrathen, die Myrrhe in einem wohlverschlossenen Gefässe aufzubewahren. Das Wasser, was mit dem Oel überging, war sauer und die Säure darin wies sich als Ameisensäure aus. Wurde das Oel mit der Luft und Wasser in Berührung gelassen, so theilte es dem Wasser immer mehr Ameisensäure mit, indem es sich zuletzt in Harz verwandelte.

Bittermandelöl. Verwandlungsproducte davon.

Gregory[1]) stellte rohes Bittermandelöl mit einer starken Kalilauge zusammen bei Seite in der Absicht, daraus das mit dem Bittermandelöl isomerische feste Benzoin zu bereiten. Das Gemenge wurde bald fest, blieb aber 10 Jahre lang ungerührt stehen.

Als es dann zuletzt herausgenommen, die feste Masse durch Auspressen von der Lauge befreit und diese in siedendem Alkohol aufgelöst wurde, schoss sie daraus beim Erkalten fast vollständig wieder an in Gestalt einer voluminösen, leichten, krystallinischen, abfärbenden Masse, welche keinen Glanz hatte und welche beim Umkrystallisiren gelblich wurde. Sie erforderte zum Schmelzen eine ziemlich hohe Temperatur und wurde in stärkerer Hitze mit dem Geruch nach Bittermandelöl zersetzt. Von Schwefelsäure wurde sie mit smaragdgrüner Farbe aufgelöst. Alle diese Verhältnisse, so wie auch die Zusammensetzung, welche durch eine Analyse bestimmt wurde, stimmen mit dem von Zinin (Jahresbericht 1842, S. 357) gefundenen, aber nicht benannten Körper $= C^{23}H^{18}N^{2}O^{2}$ überein.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 372.

Laurent[1]) hat einige durch Ammoniak aus Benzil (d. h. Benzoin, dem durch Behandlung mit Chlor 1 Aequivalent Wasserstoff entzogen ist, $= C^{14}H^{10}O^{2}$) hervorgebrachte Producte beschrieben.

Das Benzil wurde in der Wärme in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und in die warme Lösung ein Strom von Ammoniak eingeleitet, bis sie damit gesättigt war. Dabei schlug sich ein weisses Pulver nieder, welches sich nach einem 24stündigen Erkalten mit kleinen Krystallen von Imabenzil bedeckt hatte. Diese wurden in einer grossen Quantität siedenden Alkohols aufgelöst, woraus sie sich beim Erkalten in Gestalt eines krystallinischen Pulvers wieder abschieden, welches sich unter einem Mikroscope aus geraden, rhombischen Prismen bestehend zeigte. Dieses Pulver ist äusserst wenig löslich, sowohl in siedendem Alkohol als auch in Aether. Es schmilzt bei + 140°, bleibt dann lange Zeit weich und erstarrt, ohne zu krystallisiren. Es ist dabei in zwei Körper zersetzt worden, von denen sich einer leicht und der andere weniger leicht in Aether auflöst. Es kann überdestillirt werden, ohne Rückstand und ohne gasförmige Producte. Die Beschaffenheit des Destillats ist nicht angegeben worden. Das Imabenzil ist nicht löslich in Salzsäure oder Alkohol. Von Salpetersäure wird es mit Entwickelung von rothen Dämpfen zerstört, indem sich ein gelbliches Oel bildet, welches beim Erkalten krystallisirt. Dieser neue Körper schiesst aus Alkohol in concentrischen Nadeln an, und ist unlöslich in kaustischem Ammoniak.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 461.

Das Imabenzil wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,34	28	80,4
Wasserstoff	5,18	22	5,3
Stickstoff	6,80	2	6,7
Sauerstoff	7,68	2	7,6

Es kann $NH^2 + C^{28}H^{18}O^2$ sein, im Fall es ein Amid ist.

Benzilimid. Löst man das Imabenzil in siedendem Alkohol, der mit Kali versetzt worden ist, auf, so scheidet Wasser aus der Lösung einen anderen Körper ab, welchen Laurent *Benzilimid* nennt. Er ist etwas löslicher in Alkohol und Aether, als das Imabenzil, und er schiesst daraus in weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln an. Er schmilzt bei + 130° und erstarrt dann zu einer gummiähnlichen Masse, welche lange Zeit weich bleibt. Er kann überdestillirt werden, aber ist dann leichter löslich in Aether und schiesst daraus beim Verdunsten in Nadeln an. Siedende Kalilauge und Salzsäure üben darauf keine Wirkung aus.

Mit Salpetersäure gibt er Stickoxydgas und ein gelbliches Oel, welches beim Erkalten krystallisirt und sich im Ganzen verhält, wie das Product von Imabenzil durch Salpetersäure.

In Betreff der Zusammensetzung ist er isomerisch mit Imabenzil.

Benzilam. Löst man einen der vorhergehenden Körper in concentrirter Schwefelsäure auf, so scheidet Wasser aus der Lösung einen ölartigen Körper ab, welcher sehr bald nachher erstarrt. Man wäscht ihn mit Wasser, dann rasch mit ein wenig Al-

kohol, und löst ihn nun in einem Gemenge von Alkohol und Aether, woraus er bei der freiwilligen Verdunstung in schönen Krystallen anschiesst, gerade Prismen bildend, deren Basis durch zwei rechtwinklige Flächen ersetzt ist. Dieser Körper ist *Benzilam* genannt worden.

Es ist leicht löslich, sowohl in Alkohol als auch in Aether. Aus dem ersteren schiesst er in Nadeln an, welche ein Paar Zoll lang werden können. Aus dem letzteren bekommen die Krystalle einen grösseren Durchmesser. Er schmilzt bei + 101°; schmilzt er nicht völlig, so erstarrt er krystallinisch; war er aber völlig zum Fluss gekommen, so erstarrt er durchsichtig, ohne zu krystallisiren. Erwärmt man ihn dann wieder, so wird er undurchsichtig und krystallinisch. Er lässt sich unverändert überdestilliren. Eine siedende Lösung von Kali in Alkohol wirkt nicht darauf. Von Schwefelsäure wird er leicht aufgelöst und durch Wasser unverändert daraus wieder niedergeschlagen. Mit Salpetersäure gibt er dasselbe Product, wie die beiden vorhergehenden. Er ist zusammengesetzt aus

	Gefunden.	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	87,63	28	87,94
Wasserstoff	5,00	18	4,73
Stickstoff	7,60	2	7,33

Laurent hat ausserdem eines Körpers erwähnt, welchen er *Benzamyl* nennt, und welchen er nur ein einziges Mal hervorbringen konnte, indem er Bittermandelöl mit Kalilauge schüttelte, dann $\frac{7}{8}$ von dem Oel abdestillirte, das zurückbleibende $\frac{1}{8}$ in einem Gemenge von Alkohol und Aether auflöste und die Lösung mit Ammoniak sättigte, wo- Benzamyl.

Lösung des Benzoinam in Gestalt eines krystallisirten Niederschlags.

Es bildet feine, weisse, mikroscopische Nadeln, ist geruchlos, wenig löslich in Alkohol, Aether und Petroleum; wird es aber mit Aether oder Petroleum gekocht, so füllen sich diese beim Erkalten mit einer Verzweigung von Nadeln, welche sehr viel aussehen, die aber nach dem Zerrühren nur sehr wenig betragen. Es kann geschmolzen werden und schiesst beim Erkalten wieder an. Von Salzsäure mit Alkohol wird es, wie angeführt wurde, aufgelöst; Wasser fällt es einem Theil nach wieder aus, und Ammoniak fällt den Rest aus. Eine concentrirte und gesättigte Lösung in Alkohol und Salzsäure gibt keinen Niederschlag mit Platinchlorid. Es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure mit röthlicher Farbe auf und wird daraus durch Wasser in gelben Flocken wieder abgeschieden.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	82,9	82,9	28	83,15
Wasserstoff	5,8	6,0	24	5,90
Stickstoff	7,4	7,4	2	6,90
Sauerstoff	3,9	3,7	1	4,05

dies könnte = $NH^2 + C^{28} H^{20} O$ sein.

Senföl. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 650, der wichtigen Vermuthung von Wertheim, dass Senföl eine Verbindung von Allyl mit Rhodan (Schwefelcyanallyl) sei. Diese Vermuthung hat Wertheim [1]) jetzt durch Versuche geprüft und vollkommen bestätigt gefunden.

---

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LV, 297.

Er vermischte Senföl mit dem Pulver von Natronkalk (mit kaustischem Kalk zusammengeschmolzenem Natronhydrat) in einem kleinen, aus einer starken und in einem rechten Winkel gebogenen Glasröhre eingerichteten Destillations-Apparate, welcher dann zugeblasen wurde. Das Gemenge wurde in einer Temperatur von $+120^{0}$ erhalten, und der leere Schenkel aufrecht gestellt, so dass das Senföl, welches sich darin condensirte, immer wieder auf den Natronkalk zurückfloss. Nachdem auf diese Weise eine gewisse Zeit fortgefahren war, wurde der leere Schenkel nach unten gerichtet und das flüchtige Oel hinein destillirt. Als dann der Apparat geöffnet wurde, war aller Geruch nach Senföl verschwunden und das Destillat hatte einen lauchartigen Geruch.

Es wurde untersucht, sowohl durch eine directe Analyse als auch durch sein Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd, so wie durch die Analyse der Verbindung mit diesem. Dadurch gab es sich als Allyloxyd $= C^{6}H^{10}O$ zu erkennen[2]).

Der in dem Rohr zurückbleibende feste Theil enthielt Rhodannatrium, aber zugleich auch ein wenig Schwefelnatrium.

Die Auflösung desselben musste daher mit ein wenig salpetersaurem Bleioxyd versetzt werden, um den Schwefel auszufällen, worauf dann Eisenoxydsalze eine starke Reaction auf Rhodonnatrium gaben.

Wird Senföl auf ähnliche Weise mit Schwefelkalium, KS, behandelt, so erhält man noch

1) Es verdient bemerkt zu werden, dass dieses Oxyd mit Glyceroxyd oder Metaceton isomerisch ist.

leichter Schwefelallyl als Destillat und Rhodankalium im Rückstande.

Wird die Verbindung von Quecksilberchlorid und Allylchlorür mit dem Doppelsulfuretum von Quecksilber und Allyl (Jahresb. 1846, S. 647) auf ähnliche Weise mit Rhodankalium destillirt, so erhält man aus dem Allylchlorür Chlorkalium und Allylrhodanür d. h. Senföl, erkennbar an seinem eigenthümlichen stechenden Geruch und an seiner Eigenschaft, sich mit Ammoniak zu Thiosinamin zu vereinigen. Bei diesem Destilliren wird die Verbindung zwischen den Sulfureten von Quecksilber und Allyl aufgehoben, so dass Schwefelallyl zugleich dem Senföl folgt.

Auf diese Weise ist also einerseits das Senföl in Rhodan und Allyl zersetzt und andererseits aus Allyl und Rhodan zusammengesetzt worden, so dass diese Verhältnisse als völlig bewiesen angesehen werden können.

Diese Entdeckung von Wertheim ist von sehr grosser theoretischer Wichtigkeit. Sie macht in Verbindung mit Bunsen's Untersuchungen über die Verhältnisse des Kakodyls, den Untersuchungen von Kolbe über die Verwandlungen des Schwefelkohlenstoffs und der Untersuchung von Piria über die Zusammensetzungsart des Salicins (worüber weiter unten ein Mehreres) die Arbeiten aus, welche am meisten den Vorhang vor den Zusammensetzungsarten organischer Verbindungen gelüftet haben.

Schwefelhaltiges Oel aus den Samen von Tropoeolum majus.

Bernays [1]) hat gefunden, dass der Samen von Tropoeolum majus beim Destilliren mit Wasser

1) Buchn. Repert. Z. R. XXXVIII, 387.

ein beissendes, schwefelhaltiges Oel gibt, merkwürdig deswegen, weil solche Oele bis jetzt nur in den Cruciferen gefunden worden sind. Bernays entdeckte den Schwefelgehalt auf die Weise, dass er Wasser mit dem Oel sättigte, dann Schwefelsäure und Zink hinzusetzte, wobei er dann ein mit Schwefelwasserstoffgas gemengtes Wasserstoffgas bekam. Er glaubt, dass diese Reaction auf alle schwefelhaltige Oele anwendbar sei.

Schwefelhaltige Oele der Cruciferen.

Fr. Pless [1]) hat Versuche über die flüchtigen Oele in mehreren Cruciferen angestellt und gefunden, dass keine derselben das Oel fertig gebildet enthält, sondern dass es immer durch den Einfluss des Wassers, einige wenige Stunden lang vor der Destillation, gebildet wird. Erhitzt man diese Pflanzen oder ihre Samen vor der Vermischung mit Wasser bis zu + 100°, so geben sie kein Oel mehr, und zieht man sie mit Alkohol aus, so enthält der Alkohol kein Oel, und das damit Ausgezogene gibt beim Destilliren mit Wasser kein Oel. Das Verhältniss damit ist also in allen Beziehungen eben so beschaffen, wie mit bitteren Mandeln und mit schwarzem Senf.

Pless stellte seine Versuche in der Absicht an um zu erfahren, ob nicht sowohl Senföl als auch Knoblauchöl aus gewissen von diesen Pflanzen erhalten werden könnten, und es zeigte sich, dass dieses in der That bei Thlaspi arvense stattfindet. Vermischt man die Pflanze oder die Samen derselben mit Wasser, so erhält man, nach dem die Wirkung des Wassers einige Zeit gedauert hat, beim Destilliren ein farbloses Oel, wel-

1) Privatim mitgetheilt.

ches eigenthümlich durchdringend riecht und brennend süsslich schmeckt, sowohl an Senf als auch an Knoblauch erinnernd. Wird das Oel mit Ammoniak vermischt und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt und dann destillirt, so gibt der Rückstand in der Retorte schöne Krystalle von Thiosinamin, erkennbar an seinen characteristischen Eigenschaften.

Sättigt man das Ammoniak in dem Destillate mit Schwefelsäure und destillirt es dann, so geht Schwefelallyl (Knoblauchöl) mit dem Wasser über, erkennbar an seinen Eigenschaften und an seinen Verbindungen mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid. Die mit dem letzteren wurde von Pless analysirt, welcher sie vollkommen eben so zusammengesetzt fand, wie die von Wertheim aus Knoblauchöl hervorgebrachte.

Hieraus ist es also klar, dass diese beiden Oele gemengt erhalten werden, wenn man Thlaspi arvense mit Wasser destillirt. Zieht man den Samen dieser Pflanze mit Alkohol und verdunstet den Alkohol, so erhält man einen krystallinischen, mit Schleim vermischten Rückstand, welcher, wenn man ihn mit Wasser und zerstossenem weissen Senf vermischt und nach einiger Zeit destillirt, Senföl gibt, ohne Einmischung von Knoblauchöl.

Die Wurzel und Blätter von Alliaria officinalis, worin Wertheim Knoblauchöl und Senföl vermuthete, liefern in der That beide. Man kann daraus das Schwefelallyl (Knoblauchöl) abscheiden, wenn man es mit Alkohol und mit Platinchlorid in nicht zu grosser Menge vermischt, gut umschüttelt und dann destillirt. Das Schwefel-

allyl bleibt mit Platinchlorid zu der bekannten Verbindung vereinigt zurück, indem das Senföl allein überdestillirt.

Der Same von Alliaria gibt $\frac{2}{5}$ Proc. von seinem Gewicht Oel, welches von $\frac{1}{10}$ Knoblauchöl und $\frac{9}{10}$ Senföl ausgemacht wird, während dagegen das Senföl in dem Oel von Thlaspi nicht mehr als $\frac{1}{10}$ beträgt. Diese Verhältnisse sind jedoch nicht unveränderlich. Die an einem sonnigen Orte gewachsene Alliaria gab keine Spur von Knoblauchöl.

Senföl, ohne Knoblauchöl, wurde aus dem Kraut und dem Samen von *Iberis amara* und in kleiner Menge auch von *Capsella bursa pastoris*, *Raphanus Raphanistrum* und *Sisymbrium officinale* erhalten.

Lepidium ruderale enthält ein anderes schwefelhaltiges Oel, als die jetzt angeführten Pflanzen. Diese Pflanze gibt beim Destilliren mit Wasser ein milchiges Destillat, woraus man nach ein Paar Rectificirungen ein gelbliches Oel erhält. Man darf bei der Bereitung kein kupfernes Gefäss anwenden, indem dieses einen guten Theil von dem Oel zersetzt, sondern das Destilliren muss in einem Gefäss von Glas geschehen. Auch darf man die Pflanze nicht zu lange Zeit vor dem Destilliren mit dem Wasser zusammen stehen lassen, denn schon nach einem 10stündigen Maceriren ist das Oel wieder verschwunden. Das daraus erhaltene Oel besitzt den erfrischenden, eigenthümlichen Geruch der Wasserkresse (hat aber doch etwas Knoblauchartiges), und einen beissenden Geschmack. Das Einathmen seines Dampfs bewirkt Kopfweh und das Gefühl von Trockenheit im Schlunde. Durch Rectificirungen mit Wasser

kann man es farblos erhalten, aber es färbt sich im Lichte leicht gelb. Für sich kann es ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Diese Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. Es löst sich mit rother Farbe in Schwefelsäure und kann durch vorsichtig hinzugesetztes Wasser daraus unverändert wieder abgeschieden werden. Kalilauge und kaustisches Ammoniak üben keine Wirkung darauf aus. Seine Lösung in Alkohol gibt mit Platinchlorid nach einer Weile einen pomeranzengelben, und Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd wurde ein Mal ein weisser Niederschlag erhalten, bei anderen Versuchen aber schwarzes Schwefelsilber. Von Salpetersäure wird es zersetzt und die Lösung gibt dann mit Chlorbarium schwefelsauren Baryt.

Dasselbe Oel wird auch aus dem Samen von Lepidium sativum und L. campestre erhalten. Sie geben viel mehr davon, aber schwieriger, indem das Wasser in der Destillirblase während des Destillirens schleimig, zähe und breiförmig wird.

Die Wurzel und Samen von *Raphanus sativus* geben ein milchiges Wasser, woraus durch Rectificirungen eine geringe Quantität von einem farblosen Oel erhalten werden kann, welches den eigenthümlichen Geschmack des Rettigs besitzt, aber durchaus nicht dessen Geruch. Auch dieses Oel gibt mit Platinchlorid einen gelben, und mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Mit Salpetersäure bildet es Schwefelsäure.

Die Samen von *Brassica napus*, *Cochlearia*

draba und *Cheiranthus annuus* geben ähnlich beschaffene Oele.

Harze. Guajac.

Deville[1]) hat angeführt, dass das Oel, welches Sobrero aus Guajac bei der trocknen Destillation erhalten und Acide pyrogaïque genannt hat (Jahresb. 1845, S. 620), diesem Harz als Bestandtheil angehört. Er nennt es nun in Uebereinstimmung mit dem Namen Hydrure de salicyle für die spirige Säure, *Hydrure de guajacyle*. Er gibt darüber an, dass es sehr schwierig sei, dasselbe richtig rein zu erhalten, aber nicht, wie es so erhalten wird. In dem reinen Zustande soll es farblos und in der Luft unveränderlich sein. Wird es aber dem gleichzeitigen Einfluss von Kalihydrat und der Luft ausgesetzt, so erleidet es alle die Farben-Veränderungen, welche wir von dem Guajacharze kennen; es beginnt damit eine schwache Rosenfarbe zu erhalten, und zuletzt wird es tief grün. Sobrero hat es nicht rein gehabt und die von diesem dafür gegebene Formel ist nicht richtig. Sie ist $C^{14}H^{16}O^{4}$. Sein specif. Gewicht in Gasform ist 4,40, was völlig mit dieser Formel übereinstimmt.

Deville glaubt in Folge dieser Betrachtungen, dass das Guajac in dieselbe Klasse von Körpern gehöre, wie der Tolubalsam.

Benzoëharz.

Emile Kopp[2]) hat eine Untersuchung des Benzoëharzes mitgetheilt.

Das Benzoëharz wurde in Betreff seiner näheren Bestandtheile analysirt. Es wurde zu Pulver gerieben, mit einer Lösung von kohlensaurem

1) Ann. de Chem. et de Phys. XIII, 247.

2) A. a. O. 226.

Natron bei + 60° digerirt, und dabei dieses Alkali nur im geringen Ueberschuss angewandt. Zuletzt wurde es damit gekocht, so dass das Harz zu einem Klumpen zusammen schmolz. Diese Behandlung wurde 3 Mal mit einer neuen Lösung von kohlensaurem Natron wiederholt. Die abgegossene Lösung wurde genau mit Salzsäure neutralisirt, wodurch das aufgelöste Gammaharz abgeschieden und ausgefällt wurde. Darauf wurde die Benzoësäure durch überschüssige Salzsäure daraus niedergeschlagen.

Das Harz wurde von Alkali durch Kochen mit verdünnter Salzsäure befreit. Aus dem Rückstande zog Aether ein Harz aus. Beim freiwilligen Verdunsten der Aetherlösung setzte sich daraus ein pulverförmiges, rothgelbes, eigenthümliches Harz ab, nach dessen Abscheidung das Alphaharz daraus erhalten wurde, welches mit Wasser gekocht werden musste, um daraus die letzte Spur von Aether zu entfernen. Der vom Aether zurückgelassene Rückstand wurde in Alkohol gelöst, wobei fremde Einmengungen zurückblieben. Die Alkohollösung gab beim Verdunsten das Betaharz.

Auf diese Weise wurden aus dem Benzoeharze erhalten:

Benzoësäure	14,0	14,5
Alphaharz	52,0	48,0
Betaharz	25,0	28,0
Gammaharz	3,0	3,5
Aus Aether gefälltes Harz	0,8	0,5
Unlöslicher Rückstand .	5,2	5,5

Die weissen Thränen in der Benzoë lösen sich völlig in Aether auf. Sie enthalten also kein Betaharz und geben nur 8 bis 12 Procent Benzoë-

säure. Das reine braune dagegen enthält 15 und selbst 16 Proc. Säure.

Das Alphaharz und Betaharz verhalten sich bei ihren Verwandlungen mit chemischen Reagentien gleich und geben einerlei Verwandlungsproducte.

Verwandlungen des Benzoëharzes. a) Bei der *trocknen Destillation* gibt das Benzoëharz, nachdem Wasser übergegangen ist, ein Gemenge von Benzoësäure mit einem öläbnlichen Körper, welcher von der ersteren durch eine schwache und lauwarme Lösung von kohlensaurem Natron abgeschieden werden kann. Der öläbnliche Körper hat alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Phenylsäure (Carbolsäure). Verwandlungen des Benzoëharzes.

b) Mit *Schwefelsäure* gibt das Harz 1) eine gepaarte Schwefelsäure, welche mit Kalkerde und mit Baryterde ein lösliches Salz bildet. 2) Ein schönes rothes Harz, ähnlich dem Rutilin. 3) Ein braunes Harz.

c) *Salpetersäure* oxydirt die Benzoë mit Heftigkeit. Die Behandlung damit muss jedoch in einem Destillations-Gefässe geschehen und die Säure mehrere Male zurückgegossen werden. Mit der Salpetersäure gehen Benzoësäure (Benzoësalpetersäure?), Bittermandelöl und Cyanwasserstoffsäure über. In der Retorte bleibt nach hinreichender Concentrirung eine zähe, rothbraune Flüssigkeit zurück, welche noch warm mit ihrer 3 bis 4fachen Volummenge siedenden Wassers verdünnt wird, wobei sich ein harzähnlicher, gelber Körper abscheidet. Die Lösung wird siedend heiss filtrirt. Das Ungelöste besteht aus zwei Harzen, das eine davon ist leichter als Wasser, grünlich, bei + 50° schmelzbar und kann bei + 30° in

Fäden gezogen werden. Das zweite sinkt in Wasser unter, ist braun und schwieriger schmelzbar. Beide sind intermediäre Producte und geben mehr von den löslichen, wenn sie mit Salpetersäure weiter behandelt werden.

Die filtrirte Lösung ist tief gelb und setzt beim Erkalten ein gelbes voluminöses Pulver ab, ohne Merkmale von Krystallisation.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Pikrinsalpetersäure und noch ein wenig von demselben gelben Pulver.

Das gelbe Pulver hat eine merkwürdige Mischung. Es löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder ab, aber jedes Mal weniger gelb, indem das Gelbe nimmer mehr in der Lösung bleibt. Nach 20 Auflösungen und Ausfällungen wird das Ausgefällte zuletzt weiss erhalten, aber pulverförmig und ohne Merkmale von Krystallisation.

Es ist eine Säure und diese Säure hat die Zusammensetzung der Benzoësäure, und sie verwandelt sich in diese, wenn man sie sublimirt. Aber ehe dies stattgefunden hat, besitzt sie ganz andere Eigenschaften. Ihre Salze mit Alkalien schiessen sehr schwierig an, und wird sie daraus durch eine Säure abgeschieden, so ist der Niederschlag immer dasselbe nicht krystallinische Pulver. Es ist sehr zu bedauern, dass die Eigenschaften dieser Säure nicht genauer bestimmt wurden, indem dies den wichtigsten Theil der ganzen Untersuchung ausgemacht haben würde. Der gelbe Körper, wovon diese Säure begleitet wird, ist eine Verbindung mit Bestandtheilen der Salpetersäure. Versucht man die davon nicht befreite Säure zu

sublimiren, so endigt der Versuch mit schwacher Verpuffung.

d) Mit *Schwefelsäure* und *chromsaurem Kali* wird bei der Destillation Benzoësäure und Bittermandelöl erhalten.

Rieckoldt [1]) hat unter Wackenroder's Leitung die Myrrhe analysirt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus

Harz	44,760
Gummi (Arabin) . .	40,818
Flüchtigem Oel . .	2,183
Wasser	1,475
Fremdem und Asche	7,512

Eine Auflösung der Myrrhe in Alkohol setzt nach dem Destilliren bis zu einem gewissen Grade beim Erkalten ein weiches, halbflüssiges Harz ab, ungefähr wie ein dicker Terpenthin. Es ist löslich in Aether, fast unlöslich in kaustischem Kali. Salpetersäure und Essigsäure nehmen davon eine violettrothe Farbe an. *Myrrhenharz.*

Ungeachtet es ziemlich klar zu sein scheint, dass dieses ein Harz mit Myrrhenöl vereinigt ist, so wurde es doch analysirt und dafür die Formel $C^{22}H^{30}O^{3}$ berechnet.

Das in dem Alkohol zurückgebliebene Harz hatte nach dem Verdunsten einen Myrrhengeruch, schmolz zwischen $+ 90^{0}$ und $+ 95^{0}$, und war löslich in Aether. Ungeachtet Rieckoldt bemerkt, dass es nicht frei von Oel sein konnte, so wurde es doch analysirt und dafür die Formel $C^{24}H^{32}O^{5}$ berechnet.

Wurde das Harz dann bei $+ 168^{0}$ gehalten, so

1) Archiv d. Pharm. XLI, 1.

lange es sich noch aufblähte, was 6 Stunden la dauerte, so gab es eine geringe Quantität von ein wasserklaren und sehr sauren Flüssigkeit, ähnli der Essigsäure (Ameisensäure?), und die zurü bleibende Masse war rothbraun, durchscheinen glänzend, geschmack- und geruchlos, löslich Alkohol und Aether, unlöslich in kalter und we nig löslich in siedender Kalilauge. Salpetersäur nahm davon in der Kälte eine violette Farbe an. Schwefelsäure löste es klar mit rothbrauner Farbe auf. Bei der Analyse wurde es zusammengesetz gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,782	24	75,04
Wasserstoff	8,060	32	8,31
Sauerstoff	17,158	4	16,65

Das berechnete Resultat hat 0,26 Wassersto mehr als der Versuch ausweist, was wohl anz deuten scheint, dass das Atomverhältniss nic das angeführte sein kann.

Icicaharz. Scribe [1]) hat unter Dumas' Leitung ei Harz aus Guiana analysirt, welches er Icicaharz nennt, weil es als das Harz von einer dort wachsenden Icica-Species angesehen wird. Es ist hell gelb, spröde, riecht schwach, angenehm, gibt aber beim Destilliren mit Wasser kein flüchtiges Oel. Es löst sich langsam in Alkohol und bedarf von diesem die 15fache Gewichtsmenge, um im Sieden aufgelöst zu werden. Von kaltem Alkohol sind dazu 50 Theile erforderlich.

Aus der heissen Lösung schiesst beim Erkalten ein Harz in Krystallen an, welches er *Brean*

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 166.

nennt, weil es dasselbe ist, wie das krystallisirende Harz aus Elemi und aus dem Harz von Arbol a brea. In Betreff der Zusammensetzung dieses Harzes, worüber von Hess und von H. Rose verschiedene Angaben gemacht sind, gibt er an, dass es bestehe aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,86	84,12	80	84,06
Wasserstoff	11,86	11,87	140	11,76
Sauerstoff	4,26	4,01	3	4,21,

was dann mit $2C^{40}H^{64} + 3\dot{H}$ ausgedrückt werden könnte. Wiewohl man keine besondere Veranlassung hat, eine solche rationelle Zusammensetzung anzunehmen, so wissen wir doch aus Rose's Versuchen, dass das krystallisirende Elemiharz seine Zusammensetzung durch wiederholte Verdunstungen verändert, wie wenn es neue Zuschüsse von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss von Wasser bekommen hätte. Scribe bemerkt auch, dass dies die Zusammensetzung des Cholesterins sei.

Dieses Harz ist völlig neutral und vereinigt sich nicht mit Alkali. Es löst sich in 100 Theilen kaltem Alkohol. Aether löst es bis zu 0,23 von seinem Gewicht auf. Es schmilzt bei $+157^{0}$ und erstarrt wieder amorph bei $+107^{0}$, ähnlich dem Bernstein. Beim trocknen Destilliren gibt es ausser anderen brenzlichen Producten, einen festen, amorphen flüchtigen Körper. Das Brean löst sich in kalter Schwefelsäure mit rother Farbe auf und Wasser fällt es unverändert wieder aus. Salpetersäure zersetzt es und verwandelt es in eine gelbe Säure. Ein Theil davon wird durch Salpe-

tersäure aufgelöst und kann mit Wasser wie
ausgefällt werden.

Nachdem dieses Harz angeschossen ist, so
hält man beim Verdunsten eine neue Krystalli
tion, welche ein Gemenge von Brean und ei
anderen krystallisirenden Harz ist, welches er
can nennt. Man entfernt die ersten gemeng
Krystalle, worauf dann das Icican allein da
anschiesst. Dieses Harz besitzt alle Eigensch
ten des vorhergehenden, aber es unterscheidet s
davon durch seine Zusammensetzung, welche i
($C = 75{,}0$ und $H = 12{,}5$):

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	82,11	82,56	160	82,12
Wasserstoff	11,64	11,78	274	11,71
Sauerstoff	6,25	6,16	9	6,17,

was der Formel $2C^{40}H^{64}\dot{H}^{6} + 2C^{40}H^{64}\dot{H}^{3}$ e
spricht. Es ist dasselbe Harz, welches Bo
singault mit Wachs verbunden in dem Wa
von Ceroxylon Andicola gefunden hat.

Als dann nichts mehr anschoss, blieb ein nic
krystallisirendes Harz übrig, welches zusamme
gesetzt gefunden wurde aus:

Kohlenstoff	77,93
Wasserstoff	10,69
Sauerstoff	11,47,

was die Zusammensetzung des Harzes im Co
phon ist.

Kautschuck. Lösungsmittel dafür.

Böttger[1]) gibt folgendes Lösungsmittel f
Kautschuck an: Man zerschneidet das Kautschu
in feine Stücke, schüttet sie in eine Flasche, we

1) Materialien zu Versuchen für phys. und chem. Vorlesungen, von Prof. R. Böttger, p. 96.

e bis zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllt wird, giesst rectificites Petroleum darauf, so dass dieses ein wenig über steht, und lässt sie 8 bis 12 Tage lang sammen stehen. Dann giesst man das Petrom von dem aufgequollenen Kautschuck wieder und füllt die Flasche mit einem Gemenge von ichen Volum-Theilen Aether und Schwefelilenstoff an. Die Flasche wird verschlossen l täglich mehrere Male gut durchgeschüttelt, rauf man sie zuletzt in Ruhe lässt. Sie theilt a dann in 2 Schichten, von denen man die re klare, etwas dickflüssige in eine besondere sche abgiesst und darin gut verschliesst. Sie die Kautschucklösung, welche zu allen Zwecken ewandt werden kann, zu welchen aufgelöstes atschuck gebraucht wird. Sie trocknet rasch und lässt das Kautschuck mit allen seinen Eischaften versehen zurück. Sie ist in Laboraen von Wichtigkeit, um daraus Röhren zu fertigen oder undichte auszubessern, Oeffigen an Kautschuckballons zu verschliessen, . w.

Ich habe schon beim Terpenthinöl, S. 644, es anderen Lösungsmittels für Kautschuck erınt.

Farbstoffe. Befestigung der Farben auf Zeugen.

Crum [1]) hat einige Betrachtungen über die estigung der Farben auf Zeugen aufgestellt. vergleicht sie mit der Condensirung der Gase len Poren von Kohle und mit der Fällung von ınzenfarben auf Kohle. Diese Vergleichung wahrscheinlich gegründet, aber die Art der ei wirkenden Kraft ist dadurch nicht genauer

) Ann. d. Chem. und Pharm. LV, 220.

ermittelt. Sie ist offenbar dieselbe Kraft, welc die Löslichkeit der Körper in solchen Lösung mitteln bewirkt, welche damit keine chemisc Verbindung eingehen. Dass Kohle und ande feste poröse Körper, z. B. Gewebe von Lein und Baumwolle diese Kraft stärker ausüben kö nen, als ein Lösungsmittel, und dass sie dadur aufgelöste Stoffe auf ihrer Oberfläche oder in i ren Poren befestigen, d. h. dass wenn der fes Körper flüssig, aber nicht löslich in Wasser wär er den aufgelösten Körper aus dem Wasser au nehmen würde, gleichwie dieses häufig mit Ae ther stattfindet, wenn man ihn mit Lösungen i Wasser schüttelt, kann man sich also leicht vo stellen. Aber diese Kraft in den porösen Kö pern überwindet häufig die chemische Verein gungskraft, wenn diese nicht stark ist, so z. B fällt sie das Bleioxyd aus essigsaurem Bleioxy Thonerde aus essigsaurer Thonerde, und Bleiox aus seiner löslichen Verbindung mit Kalkerde, u dieses ist nicht so leicht zu verstehen. Es blei also noch etwas zu entdecken übrig, ehe wir die ses Räthsel gelöst haben.

Reduction der Farbstoffe durch Schwefelwasserstoff.

Im Jahresberichte 1845, S. 508, theilte ic einen Auszug aus einer grösseren Arbeit vo Preisser über eine Menge von Pflanzenfarbe mit. Diese Versuche gingen darauf hinaus, Pfla zenfarben auf Bleioxydhydrat niederzuschlagen, aber was er so nannte ist $2\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^3\ddot{\ddot{\mathrm{N}}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, wa dann beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff Sal petersäure in der Flüssigkeit geben musste, wor über in Preisser's Schrift kein Wort vorkommt. Die Resultate waren sehr interessant und ausführ-

lich. Aber Arppe [1]) hat einige von Preisser's Versuchen über Coccusroth wiederholt, mit Resultaten die auf diese Arbeit in Betreff der Zuverlässigkeit in den Angaben grosse Zweifel werfen. Als Arppe das Coccusroth nach der von Preisser angegebenen Methode behandelte, so bekam er nicht den reducirten krystallisirten Körper, welcher sich in der Luft zu Carmin oxydiren sollte, sondern er bekam eine saure rothe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten Stickoxydgas entwickelte und Oxalsäure hervorbrachte, die auskrystallisirte. Wurde Bleioxyd aus Bleizucker gefällt, so erhielt er ein Bleioxyd, welches das Coccusroth erst im Sieden ausfällte und dann mit blauer Farbe. Wurde dieser Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so blieb von dem Farbstoff nichts in dem Wasser aufgelöst, sondern er verband sich so mit dem Schwefelblei, dass ihn, weder Aether, noch Alkohol und Alkalien sondern nur Säuren und Schwefelammonium etwas davon auszogen. Wurde die Lösung in dem letzteren verdunstet, so bekam sie eine blaue Farbe, während sich schwefelsaures Ammoniumoxyd bildete. Elsner [2]) gibt an, dass die Farben, welche er nach Preisser's Vorschrift durch Abscheidung aus der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff farblos erhalten habe, Verbindungen von dem Farbstoff mit Schwefelwasserstoff seien; wurden sie beim Abschluss der Luft destillirt, so geht der letztere weg und kann an seinem Geruch erkannt werden, während die Farbe

1) Ann. der Ch. und Pharm. LV, 101.

2) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 347.

in der Flüssigkeit der Retorte wieder hergestellt wird. Diese Angaben müssen eine genauere Prüfung der Preisser'schen Versuche auf ihre Richtigkeit veranlassen.

Blattgrün aus Isländischem Moose.

Schnedermann und Knop[1]) haben bei der Untersuchung der Cetrarsäure, S. 535, einige Versuche angestellt, um den grünen Farbstoff aus dem Isländischen Moose darzustellen, und sie sind dabei zu demselben Schluss gekommen, wie Hofmann in Rücksicht auf die grüne Farbe aus Hypnum, S. 415, nämlich dass er nicht gewöhnliches Blattgrün ist; sie nennen ihn daher *Thallochlor*, was wohl am besten mit *Flechtengrün* wieder gegeben wird. Die Flechte wird, wie zur Bereitung von Cetrarsäure und Lichesterinsäure, mit starkem Alkohol und ein wenig kohlensaurem Kali ausgekocht. Die filtrirte Abkochung wird schwach mit Salzsäure übersättigt, das Aufgelöste daraus durch Wasser niedergeschlagen und die Lichesterinsäure mit schwachem Spiritus ausgekocht, wie dies bereits schon angeführt worden ist. Der Rückstand löst sich in Aether mit schöner grüner Farbe auf. Wird diese Lösung dann bis auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ abdestillirt, so setzt sich die darin aufgelöste Cetrarsäure ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trockne destillirt, der Rückstand in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit heissem Wasser vermischt, bis sie einen Alkoholgehalt von 44 bis 45 Procent hat, wobei die Lichesterinsäure aufgelöst bleibt. Das Ausgefällte wird noch ein oder ein Paar Mal auf dieselbe Weise behandelt,

1) Ann. der Chem. und Pharm. XV, 154.

m die letzte Spur von Lichesterinsäure zu entfernen. Die letzte Ausfällung wird in siedendem rectificirtem Petroleum aufgelöst, welches Cetrarsäure und einen braunen Körper zurücklässt.

Die grüne Lösung, welche nun Flechtengrün und Fett enthält, wird mit Wasser vermischt und so lange destillirt, als noch Petroleum mit den Wasserdämpfen übergeht, und dann in einer Temperatur zwischen + 110° und + 120° ausgetrocknet, so lange der Rückstand noch nach Petroleum riecht. Der Rückstand ist dann nach dem Erkalten schwarzgrün und von Wachs-Consistenz.

Er löst sich in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe auf. Die Lösung wird mit Kalkhydrat geschüttelt, bis sie fast ganz ihre Farbe verloren hat. Das Fett bleibt in der Lösung zurück. Die gelbgrüne Kalkverbindung wird mit Alkohol gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei das Flechtengrün zurückbleibt.

Anstatt der Behandlung mit Kalk kann es auch aus der Alkohollösung mit Bleiessig gefällt und der mit Aether ausgekochte Niederschlag durch Essigsäure zersetzt werden. Man erhält dann das Flechtengrün in Gestalt einer dunkelgrünen, spröden und leicht pulverisirbaren Masse. Es ist nicht, wie Blattgrün, in concentrirter Salzsäure löslich.

Farbstoff in Reseda luteola verbunden mit Kupferoxyd.

Lohage[1]) hat unter Elsner's Leitung gefunden, dass Wau (Reseda luteola), (man kann an statt dessen auch Quercitron, Gelbholz, Fisetholz, und andere gelbe Pflanzenfarben anwenden), wenn man ihn in einem blanken kupfernen Kessel mit Wasser bis zu + 50° oder + 60° erhitzt,

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 380.

die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Lös von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, bis s eine tief dunkelgrüne Farbe erhalten hat, u dann das Kupferoxyd genau mit kaustischem K ausfällt, eine schöne und beständige grüne Fa gibt, welche bei + 20° bis 30° getrocknet wi und welcher durch einen Zusatz von Alaun o durch Anwendung von kohlensaurem Kali zur F lung verschiedene, anwendbare Nuançen gege werden können. Diese Farben halten Sonne licht und Luftwärme gut aus. Aber sie werd durch eine Temperatur verdorben, in welch sich der Wassergehalt der Kupferoxydverbindung verändern kann. Wendet man dazu gelbe Farbstoffe an, die Gerbsäure enthalten, so muss diese zuerst mit Leim ausgefällt werden, wenn die Farbe schön werden soll.

Indigo. Trichloranilin.

Hofmann [1]) hat im Zusammenhang mit seinen im Vorhergehenden angeführten Versuchen über Brom- und Chloranilin verschiedene nicht basische Producte von der Einwirkung des Chl auf Verwandlungsproducte vom Indigo beschrieben.

Lässt man Chlor auf Anilin oder Chloranilin einwirken, so lange sich dabei noch Salzsäure entwickelt, so entstehen zwei neue Verbindungen: Chlorindoptensäure und ein neuer Körper, welchen Hofmann *Trichloranilin* nennt. Wird dieses gemengte Product mit einer Lösung von Kalihydrat destillirt, so hält diese die Säure zurück, und das Trichloranilin geht mit den Wasserdämpfen über, so dass es sich in der Vorlage auf dem Wasser in langen Nadeln ansammelt. Es

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIII, 35.

ist so flüchtig, dass die Vorlage gut abgekühlt werden muss.

Es ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Es vereinigt sich weder mit Basen noch mit Säuren, und besteht aus $C^{12}H^{8}NCl^{6}$. In einer späteren Abhandlung [1]) hat Hofmann bewiesen, dass Erdmann's Chlorindatmit Trichloranilin ist. Erdmann nahm den Verlust bei der Analyse für Sauerstoff und er vermuthete nicht, dass Stickstoff darin enthalten sei. Folgende Resultate weisen dies deutlich aus:

	Chlorindatmit. Erdmann		Trichloranilin. Hofmann
Kohlenstoff	36,42		36,66
Wasserstoff	2,23		2,03
Chlor	53,58		54,09
Verlust	7,77	Stickstoff	7,22

Daraus folgt wiederum, dass Chlorindopten nichts anderes ist, als ein Gemenge von Chlorindopténsäure (Laurent's Chlorophenissäure) mit Trichloranilin.

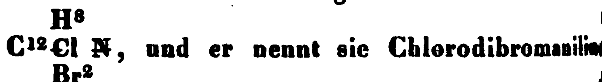
Dasselbe gilt natürlicherweise vom Bromindoptén und Bromindatmit.

Das Tribromanilin ist schon früher von Fritzsche (Jahresb. 1844, S. 466) hervorgebracht und beschrieben worden, welcher es Bromaniloid nannte. Tribromanilin.

Diese beiden können in chemischer Verbindung erhalten werden. Vermischt man eine Lösung von einem Chlóranilinsalze mit Bromwasser, so entsteht ein weisslicher Niederschlag, welcher sich in siedendem Alkohol mit einem Stich ins

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIII, 57.

Violette auflöst und beim Erkalten in Nadeln daraus wieder anschiesst. Dieselbe Verbindung bildet sich mit Heftigkeit aus Chloranilin mit Brom im Ueberschuss, welcher durch Destillation davon wieder entfernt wird. Der Rückstand ist violett und gibt nach dem Auflösen in Alkohol weisse Prismen, die einen Stich ins Rothe haben. Sie bestehen aus 1 At. Trichloranilin und 2 At. Tribromanilin. **Hofmann** gibt dafür die Formel



$C^{12}Cl\,N$ mit H^{8} und Br^{2}, und er nennt sie Chlorodibromanilin oder Amabrochlophenose, eine Nachahmung der barbarischen Nomenklatur von **Laurent**.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Natur des Salicins.

Ich führte im Jahresberichte 1844, S. 496, **Piria**'s merkwürdige Entdeckung der katalytischen Zersetzbarkeit des Salicins an. Diese Arbeit ist nun ausführlich mitgetheilt worden [1], und sie ist eine der merkwürdigsten, welche die organische Chemie aufzuweisen hat.

Piria hat dargelegt, dass das Salicin aus Zucker besteht, gepaart mit einem früher unbekannten Körper, welchen er *Saligenin* nennt, und von dem er ausserdem gezeigt hat, dass er, ohne seinen Platz als Paarling zu verlieren, durch chemische Reagentien verschiedene Verwandlungen erleiden kann, welche er auch in freiem Zustande erfährt. Der Umstand, dass Salicin durch Säuren in Saliretin und Zucker verwandelt wird, hat die Idee einer solchen Zusammensetzungsart erregt und **Piria** veranlasst, die Wirkung des ei-

1) Ann. de Ch. et de Phys. LVI, 35.

weissartigen Körpers in den Mandeln, Synaptas, auf Salicin zu untersuchen, in der Hoffnung, dass es hier eine ähnliche Trennung in andere Bestandtheile veranlassen würde, wie beim Amygdalin, und dieses fand statt.

Das Synaptas wurde genau nach Robiquet's Vorschrift (Jahresb. 1840, S. 470) bereitet. 50 Theile Salicin wurden in einer Flasche mit 200 Th. Wasser übergossen und mit 3 Th. Synaptas vermischt. Die Flasche wurde in ein Bad gestellt, dessen Temperatur nicht + 40° überschritt. In dem Maasse, wie sich das Salicin auflöste, wurde es in Saligenin und Zucker zersetzt, und da das Saligenin in Wasser schwer löslich ist, so krystallisirte ein grosser Theil davon aus. Nach 10 bis 12 Stunden war das Salicin zerstört. Man liess dann die Flüssigkeit erkalten und goss sie von den Krystallen ab.

Die Lösung enthielt noch Saligenin aufgelöst, welches durch Schütteln mit einem gleichen Volum Aether davon abgeschieden wurde, aber zur völligen Abscheidung war es erforderlich, das Schütteln mit neuem Aether mehrere Male zu wiederholen.

Die Wasserlösung wurde erhitzt, um den Aether auszutreiben, und darauf bis zur Coagulirung des Synaptas. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet, woraus dann nach einigen Tagen Traubenzucker anschoss und das Ganze allmälig zu einer körnigen Masse erstarrte, wie dies bei der Zuckerart gewöhnlich ist. Der Zucker ist dann erkennbar an allen seinen Eigenschaften, z. B. an seinem Geschmack,

an der Eigenschaft mit Hefe, in Weingährung überzugehen.

Die Lösung des Saligenins in Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit dem schon während der Operation angeschossenen vermischt, das Gemenge in wenigem siedendem Wasser aufgelöst und damit ein Paar Mal umkrystallisirt.

Saligenin. Das Saligenin krystallisirt beim Erkalten einer siedend gesättigten Lösung in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln, welche sich etwas fettig anfühlen lassen, zuweilen in kleinen Rhomboëdern oder in Büscheln von kleinen sehr glänzenden Nadeln. Was davon bei freiwilliger Verdunstung anschiesst, bildet eine undurchsichtige Masse. Es schmilzt unter + 100° und erstarrt bei + 82° zu einer krystallinischen Masse. Es verdunstet bei + 100° in geringer Menge und sublimirt sich dann in feinen, weissen, glänzenden und schillernden Blättern. Selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure sieht man diese Säure in der Oberfläche roth werden durch Saligenin, welches verdunstet und die Säure färbt. Einige Grade über + 100° geht Wasser davon weg, welches ein wenig spirige Säure enthält, die eine Folge der Einwirkung von der in dem Gefässe eingeschlossenen Luft ist. Zwischen + 140° und 150° verwandelt es sich allmälig in Saliretin. Das Saligenin löst sich bei + 22° in 15 Theilen Wasser und es ist in siedendem fast nach allen Verhältnissen löslich. Die Lösung ist dickflüssig und schäumt wie Seifenwasser. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, welcher letztere, wie wir gesehen haben, es aus Wasser auszieht.

Es ist ganz neutral und vereinigt sich nicht mit Basen oder mit Säuren, aber es wird durch deren Einwirkung auf verschiedene Weise verwandelt. Seine Auflösung in Wasser gibt in neutralen Bleioxydsalzen keine Fällungen; aber mit basischem essigsaurem Bleioxyd gibt es einen weissen Niederschlag, der aber niemals von einerlei Zusammensetzung erhalten wird. Aufgelöste Eisenoxydsalze werden durch die Auflösung des Saligenins in Wasser stark indigoblau; aber diese Farbe verschwindet, wenn man die Lösung erwärmt, so wie auch durch Chlor und freie Säuren. In Alkohol und Aether entsteht diese Farbe nicht.

Das Saligenin ist schwer zu verbrennen, und zuletzt ist dazu unbedingt die Mitwirkung von freiem Sauerstoffgas erforderlich. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,55	67,57	67,27	14	67,74
Wasserstoff	6,68	6,54	6,25	16	6,45
Sauerstoff	25,77	25,89	26,08	4	25,81

Ob dieses 1 oder 2 Atomen entspricht, oder ob es vielleicht nur die Hälfte der Anzahl von einfachen Atomen enthält, konnte durch die dem Saligenin mangelnde Fähigkeit, sich mit unorganischen Oxyden zu vereinigen, nicht ermittelt werden. Die angenommenen Zahlen passen am besten zu seinen Verwandlungen, besonders durch Salzbilder, wobei es fortwährend in der Verbindung mit Zucker bleibt.

Piria bemerkt, dass es in diesem Fall mit Deville's Oel aus dem Guajacharze, Hydrüre de guajacyle, S. 675, isomerisch ist.

Verwandlungen des Saligenins. Saliretin.

Verwandlungen des Saligenins. a) Durch *Wärme.* Erhält man das Saligenin in einer Retorte in einer Temperatur zwischen + 140° und + 150°, so gibt es Wasser, indem es immer mehr sein Vermögen, krystallinisch zu erstarren verliert, bis es sich zuletzt in eine klare, bernsteingelbe Masse verwandelt hat, welche durchsichtig erstarrt. Dann ist es Saliretin. Nach den Versuchen gab das Saligenin dabei 15,39 Proc. Wasser ab; berechnet nach 2 Atomen Wasser mussten es 14,52 Proc. sein. Aber da der Einfluss der Luft dabei immer ein wenig spirige Säure hervorbringt, so ist diese Abweichung dadurch erklärt. Das Saliretin muss dann bestehen aus $C^{14}H^{16}O^{4} - 2\dot{H} = C^{14}H^{12}O^{2}$, was isomerisch ist mit Benzoin und Bittermandelöl.

Piria bemerkt, dass seine früheren Analysen des Saliretins nicht recht gut mit dieser Formel übereinstimmen, dass er aber das Saligenin niemals lange genug in der zur Bildung des Saliretins erforderlichen Temperatur erhalten habe, um es durchsichtig zu erhalten, so dass das Analysirte noch Saligenin enthalten hätte. Das jetzt erhaltene durchsichtige wurde jedoch nicht analysirt, um die neue Formel zu bestätigen.

b) Durch *Chlor.* Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Saligenin, so trübt sie sich und setzt einen flüssigen, gelblichen, harzähnlichen Körper ab, zu dessen weiterer Veränderung es gut ist, dass sich die Lösung in einer Flasche befindet, welche von Zeit zu Zeit verschlossen und geschüttelt werden kann, damit er sich zur weiteren Einwirkung des Chlors in der Flüssigkeit aufschlämmt. Die Flüssigkeit bekommt einen Ge-

halt an Salzsäure, und ihre Temperatur erhöht sich. Zuletzt bildet sich ein voluminöser, farbloser, krystallinischer Niederschlag, und der flüssige Körper verwandelt sich in eine orangegelbe, krystallinische Masse. Der farblose Körper ist das Hauptproduct, und der gelbe ist ein Gemenge von diesem mit einem röthlichen ölähnlichen Körper.

Um den farblosen von diesem rein zu bekommen, fand Piria es am besten, ihn in concentrirter Schwefelsäure aufzulösen und ihn davon abzudestilliren, wovon der ölähnliche Körper zersetzt wird mit Entwickelung von Salzsäure und schwefliger Säure. Aber dies geschieht nicht durch eine einzige Destillation, sondern sie muss wiederholt werden, bis man das Chlorsaligenin fast farblos erhalten hat. Was dann noch von dem färbenden Körper darin zurück ist, kann durch so oft wiederholte Umschmelzungen und Schütteln mit neuen Portionen Wasser ausgezogen werden, bis sich dieses nicht mehr roth färbt.

Es bildet eine krystallinische, durchscheinende Masse, riecht angenehm, lange anhaltend. In dem Aufbewahrungsgefässe sublimirt sich ein kleiner Theil davon auf der Innenseite des Glases in feinen Nadeln. Es schmilzt bei + 58° zu einem gelben Liquidum, welches wie Baumöl aussieht, und welches krystallinisch erstarrt. Es siedet bei + 256° mit unverändertem Siedepunkte bis zu Ende, und destillirt über. Zuletzt schwärzt es sich und lässt ein wenig Kohle zurück. Sein Dampf kann entzündet werden und brennt mit grüngerandeter Flamme. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüch-

tigen Oelen. Von Ammoniak wird es ebenfalls aufgelöst und bildet nach dessen Verdunstung gelbe Krystalle. Diese Eigenschaften, so wie auch die durch eine Analyse bestimmte Zusammensetzung $= \dot{H} + C^{12}H^{4}Cl^{6}O$ weisen aus, dass es Trichlorophenylsäure oder Laurent's Chlorophenissäure ist.

c) Durch *nicht oxydirende Säuren*. Concentrirte Schwefelsäure löst das Saligenin mit rother Farbe auf. Mehr ist darüber nicht angegeben. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Saliretin und Wasser verwandelt. Bei einem Versuche zur Bestimmung, ob noch etwas anderes dabei gebildet werde, wurden 6 Grammen Saligenin so lange mit Salzsäure gekocht, bis es sich nach dem Filtriren beim neuen Kochen nicht mehr trübte. Zuletzt wurde die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, wobei 0,036 Grammen von einer extractähnlichen zerfliesslichen Masse erhalten wurden, welche einen herben, bitteren Geschmack hatte, und deren geringe Menge wohl ausweist, dass sie ein Nebenproduct von der fortgesetzten Einwirkung der Luft auf das Saliretin ist.

d) Durch *oxydirende Säuren*. *α*. Stärkere Salpetersäure löst es in der Wärme mit Entwickelung von Stickoxydgas und Kohlensäuregas auf, indem Nitropikrinsäure gebildet wird. Verdünnte Salpetersäure bringt in der Kälte eine dunkelrothe Farbe und Tropfen von einem rothen ölähnlichen Körper hervor, welcher sich abscheidet und von dem Wasser noch mehr aus der Flüssigkeit ausfällt. Die filtrirte Flüssigkeit hat den Ge-

ruch nach spiriger Säure, und gibt nach der Sättigung mit kohlensaurem Kalk die Reaction der spirigen Säure mit Eisenchlorid. Wird die saure Flüssigkeit destillirt, so geht spirige Säure über; das Wasser ist milchig und setzt lange, gelbe Nadeln ab, aber in zu geringer Menge, um erkannt zu werden. β) *Schwefelsäure mit Braunstein und wenig Wasser* gibt nur Kohlensäure und Ameisensäure, ohne eine Spur von spiriger Säure. γ) *Chromsäure, zweifach-chromsaures Kali* und *Silberoxyd* verwandeln es völlig in spirige Säure, ohne ein anderes Nebenproduct als Wasser. Das Saligenin ist $C^{14}H^{16}O^{4}$ und die wasserhaltige spirige Säure $C^{14}H^{12}O^{4} = \dot{H} + C^{14}H^{10}O^{3}$, die Verwandlung besteht also darin, dass sich daraus 4 Atome Wasserstoff zu Wasser oxydiren. Quecksilberoxyd verwandelt es nicht.

e) Durch *Platinschwarz in der Luft* und wenig hinzugesetztes Wasser geschieht dieselbe Veränderung, es wird Sauerstoffgas absorbirt, keine Kohlensäure gebildet und das Saligenin in spirige Säure verwandelt.

f) Durch *fixes Alkali.* Eine Lauge von Kalihydrat hat auf das Saligenin keine andere verändernde Einwirkung, als dass es damit in Verbindung bleibt, wenn man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt. Aber nach dem Sättigen des Alkali's mit einer Säure wird daraus das Saligenin mit Aether ausgezogen. Im Sieden wird das Saligenin durch das Kalihydrat in ein mit Alkali verbundenes Harz verwandelt, welches mit einer Säure ausgefällt werden kann.

Wird Saligenin mit Kalihydrat geschmolzen,

so färbt es sich anfangs dunkel, wird aber nachher unter Entwickelung von Wasserstoffgas wieder weiss. Das Alkali enthält nun Spirsäure, die durch eine stärkere Säure abgeschieden werden kann.

g) Durch *Ammoniak* in Berührung mit Luft wird eine grüngefärbte Lösung erhalten, welche durch Säuren rosenroth, aber beim Sättigen der Säure mit Ammoniak wieder grün wird. Kocht man die grüne Flüssigkeit einige Augenblicke, so verschwindet die Farbe, aber sie kommt beim Erkalten wieder hervor. Es ist zu bedauern, dass dieses interessante Verhalten nicht weiter verfolgt wurde.

Salicin. Das Salicin ist zusammengesetzt aus:

1 At. Rohrzucker	12C + 20H + 10O
1 At. Saligenin	14C + 16H + 4O
	= 26C + 36H + 14O.

Ungeachtet die älteren Analysen damit sehr gut übereinstimmen, so glaubte Piria dieses Resultat doch noch durch zwei neue bestätigen zu müssen. Diese gaben:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,46	54,55	26	54,55
Wasserstoff	6,31	6,31	36	6,29
Sauerstoff	39,23	39,14	14	39,16

Dass bei der Zersetzung des Salicins aus dem Rohrzucker, in Folge des katalytischen Einflusses des Synaptas, Traubenzucker entsteht, dessen Bildung aus dem ersteren vielleicht die Zersetzung bedingt, kann keine Verwunderung erregen, um so weniger, da auch bei der Zersetzung mit Säuren Traubenzucker entsteht, gleichwie wenn Rohrzucker für sich damit behandelt wird.

Die Bekanntschaft mit dem nun Angeführten hat natürlicherweise das Studium der Verwandlungen des Salicins bedeutend erleichtert und Piria in den Stand gesetzt, viele von den Producten richtiger zu beurtheilen, welche er bei seiner früheren Arbeit untersuchte (Jahresb. 1840, S. 303) und von denen er oft mehrere gemengt vor sich hatte, ohne dies damals ahnen zu können.

a) Durch *Chlor*. Vermischt man 1 Theil Salicin mit 4 Th. Wasser und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch, so löst es sich allmälig auf, und die Lösung wird gelb und sauer. Beim fortgesetzten Einleiten fängt ein krystallinischer Niederschlag an sich abzusetzen, welcher Perlmutterglanz hat, und durch welchen die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt, so dass sich das Chlorgas nur schwierig einen Weg hindurch bahnen kann. Dieser Niederschlag ist *Chlorsalicin*. Man presst die saure Flüssigkeit aus, wäscht es mit kaltem Wasser und presst es von Neuem zwischen Löschpapier. Dann wird es getrocknet, durch Waschen mit Aether von einer geringen Einmengung von einem harzähnlichen Körper befreit und darauf in siedendem Wasser aufgelöst, woraus es dann in weissen, seideglänzenden Nadeln anschiesst, welche Krystallwasser enthalten. Es hat keinen Geruch und schmeckt ungefähr so bitter wie Salicin. Beim Erhitzen gibt es Wasser, schmilzt zu einem farblosen Liquidum, welches in stärkerer Hitze Salzsäure gibt und mit Zurücklassung von Kohle zerstört wird. Chlorsalicin.

Wird das Chlorsalicin mit Synaptas nach den beim Salicin gegebenen Vorschriften behandelt, so theilt es sich äusserst leicht in Zucker und in

Chlorsaligenin. Mit verdünnten Säuren gibt e[s] im Sieden ein chlorhaltiges Saliretin und Tra[u]benzucker. Von concentrirter Schwefelsäure wi[rd] es mit röthlicher Farbe aufgelöst.

Das Chlorsalicin wurde zusammengesetzt ge[funden] funden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,46	43,65	26	43,76
Wasserstoff	6,09	6,20	34	5,89
Chlor	9,96	9,96	2	9,96
Sauerstoff	40,49	40,19	14	40,39

Es ist 1 At. Zucker $= 12C + 20H + 10O$

1 At. Chlorsaligenin $= 14C + 14H + 4O + 2Cl$

$= 26C + 34H + 14O + 2Cl$

Das durch Einwirkung von Synaptas von d[er] Verbindung mit Zucker befreite Chlorsaligenin wi[rd] auf dieselbe Weise gereinigt, wie Saligenin, de[m] es höchst ähnlich ist. Es krystallisirt in farblo[sen], rhombischen Tafeln, welche mit denen de[s] Saligenins isomorph zu sein scheinen. Es verhält sich zu Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Eisenoxydsalzen ganz so wie Saligenin, aber es wird beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure nicht roth, sondern tief grün. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,81	52,68	14	53,16
Wasserstoff	4,64	4,64	14	4,43
Chlor	22,34	22,34	2	22,15
Sauerstoff	20,21	20,88	4	20,26

$= C^{14} H^{14} Cl^{2} O^{4}$.

Bichlorsalicin. Wird ein geriebenes Chlorsalicin in Wasser

aufgeschlämmt und dann mit mehr Chlor behandelt, so findet darin ein weiterer Austausch von Wasserstoff gegen Chlor statt. Man erhält einen riechenden, gelben, krystallinischen Körper, der mit Aether geschüttelt wird, worin sich das Riechende und Färbende davon auflöst, und dann aus siedendem Wasser krystallisirt wird. Dieser Körper ist *Bichlorsalicin* genannt worden. Er krystallisirt in langen, schneeweissen Nadeln, hat keinen Geruch, schmeckt schwach bitter und enthält 2 Atome Krystallwasser, welche bei + 100° daraus weggehen. Schmilzt beim stärkeren Erhitzen und erstarrt wieder durchsichtig und glasähnlich. Bei der trocknen Destillation wird er zerstört unter Bildung eines durch Salzsäure sauren Wassers, brennbarer Gase, eines schweren Brandöls und mit Zurücklassung von Kohle. Das saure Wasser enthält spirige Säure oder chlorspirige Säure, und zeigt die Reactionen darauf. Das Bichlorsalicin ist fast unlöslich in kaltem Wasser und nicht sehr löslich in siedendem, unlöslich in Aether, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol. Von Alkali wird es viel besser aufgelöst als von Wasser, und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Das krystallisirte besteht aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,67	41,63	26	41,93
Wasserstoff	5,09	5,12	36	4,84
Chlor	18,95	18,95	4	18,82
Sauerstoff	34,29	34,30	16	34,41

Dies gibt 1 At. Zucker $= 12C + 20H + 10O$
1 At. Bichlorsalicin $= 14C + 12H + 4O + 4Cl$
2 At. Wasser $= 4H + 2O$
$= 26C + 36H + 16O + 4Cl.$

100 Theile Bichlorsalicin verloren beim Schme[l]zen 4,95 Procent Wasser, nach der Rechnung v[on] 2 Atomen würde dies 4,84 Proc. betragen.

Das Bichlorsalicin theilt sich, wenn man e[s] auf die oben angeführte Weise mit Synaptas be[-]handelt, in Zucker und Bichlorisaligenin, ab[er] diese Theilung ist bei Weitem nicht so vollstä[n]dig, dass so viel Bichlorisaligenin erhalten wer[-]den konnte, um studirt und analysirt zu werden.

Trichlorsalicin.

Das Bichlorsalicin verändert sich in kalte[m] Wasser nicht durch Chlor; erhitzt man es aber, so dass es sich auflöst, so findet ein noch weite[-]rer Austausch statt, und man erhält einen ande[-]ren Körper, den Piria *Perchlorsalicin* nennt, der aber zur Consequenz mit den vorhergehende[n] Körpern *Trichlorsalicin* genannt werden mu[ss]. Aber da Salzsäure in der Wärme chlorhaltig[es] Saliretin hervorbringt, so muss sie in dem Maasse, als sie sich bildet, durch hineingelegtes grö[bes] Pulver von Marmor gesättigt werden. Die Te[m]peratur wird bei + 80° unterhalten. Das Tri[-]chlorsalicin fällt dann allmälig in Gestalt ein[es] gelben krystallinischen Pulvers nieder, welch[es] durch Aether von Färbendem befreit wird, wo[r]auf man es in siedendem wasserhaltigen Alkoh[ol] auflöst und daraus anschiessen lässt. Die Kry[-]stalle sind kleine Nadeln, die einen Stich in[s] Gelbe haben, unbestimmt, ob diese Farbe eigen[-]thümlich ist. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, enthält ebenfalls 2 Atome Krystallwasser, welch[e] bei + 100° daraus entfernt werden können un[d] welche 4,42 Proc. ausmachen. Darüber schmilzt es und wird zerstört, wenn man es noch stärker erhitzt. Wasserhaltiger Alkohol ist dafür das

beste Lösungsmittel. Es wurde analysirt und gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	38,29	38,00	26	38,29
Wasserstoff	4,10	4,32	34	4,17
Chlor	26,00	26,00	6	26,13
Sauerstoff	31,31	31,68	16	31,41

Dies gibt 1 At. Zucker = 12C + 20H + 10O
1 At. Trichlorsalicin = 14C + 10H + 14O + 6Cl
2 At. Wasser = 4H + 2O
= 26C + 34H + 16O + 6Cl.

Auch das Trichlorsalicin gibt deutliche Merkmale von Zersetzung mit Synaptas, aber noch weniger vollständig, wie das Bichlorsalicin.

b) Durch *Salpetersäure.* Das Salicin wird durch starke Salpetersäure in der Wärme mit Heftigkeit zersetzt und gibt als Endproduct ein Gemenge von Pikrinsalpetersäure und Oxalsäure. Bei Anwendung einer schwächeren Säure erhält man Zwischengrade, indem andere gepaarte Salpetersäuren gebildet werden, welche er Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure nennt, und welche der Gegenstand einer ferneren Untersuchung werden sollen. Die Anilotinsäure hat die eigenthümliche Reaction, Eisenchloridlösung blutroth zu färben.

Mit einer noch schwächeren Säure und ohne äussere Wärme entsteht ein krystallisirender Körper, welchen er *Helicin* nennt, und welcher Zucker enthält, gepaart mit einem Verwandlungsproducte vom Saligenin.

Wird ein Theil fein geriebenes Salicin mit 10 Th. verdünnter Salpetersäure von 1,165 spe- Helicin.

cif. Gewicht vermischt und in einem off
fässe sich selbst überlassen, so hat sicl
licin nach 24 Stunden aufgelöst. Die Lö
eine gelbe Farbe und riecht nach spirige
Bald darauf fängt eine Krystallisation an
einige Stunden lang fortdauert und die
keit in einen krystallinischen Brei ver
Der jetzt angeschossene Körper ist *Hel*
nannt worden. Er ist mit Anilotinsäure
reinigt, wovon er durch Schütteln mit
befreit werden muss, worauf man ihn in
dem Wasser auflöst und krystallisirt. En
noch die geringste Spur von Anilotinsäu
färbt sich seine Auflösung durch Eisenchlor
roth. Man erhält ungefähr $\frac{7}{8}$ Helicin vom 4
des Salicins, das übrige $\frac{1}{8}$ ist durch die
tersäure zerstört worden, welche es alln
Zucker und spirige Säure, wonach die a
sene Flüssigkeit stark riecht, verwandelt.
rend der Operation entwickelt sich nichts
miges, weder Stickoxydgas noch Kohlensäu

Das Helicin krystallisirt in weissen, zu Bü
vereinigten Nadeln. Es ist völlig neutral, g
los, schmeckt schwach bitter und ähnlich de
licin. Es enthält Krystallwasser, welche
$+100^0$ weggeht. Bei $+175^0$ schmilzt es zu
Liquidum, welches wie Baumöl aussieht und
Erkalten krystallisirt. Wird es ein wenig st
erhitzt, so wird es dünnflüssiger, gibt W
und spirige Säure, und erhält man es lange
in dieser Temperatur, so bleibt es nach den
kalten flüssig, aber es erstarrt nachher doch
mälig zu einem gelben, harzähnlichen Körper.
stärkerer Hitze entwickelt sich spirige Säure,

em eine blasige glänzende Kohle zurückbleibt. ;s löst sich bei + 8° in 64 Theilen Wasser, ber es ist so löslich in siedendem, dass die geättigte Lösung beim Erkalten erstarrt. Es löst ich noch mehr in Alkohol, aber es ist unlöslich n Aether.

Das geschmolzene, nicht mehr krystallisirende Ielicin ist unlöslich in siedendem Alkohol und Wasser. Im Sieden löst es sich in verdünnter Salzsäure, indem sich dabei ein wenig spirige Säure entwickelt. Aber aus der erkaltenden Lösung schiesst das Helicin mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften wieder an.

Eine Lösung von Helicin in Wasser bringt keine Reaction mit Erd- und Metallsalzen hervor, nicht einmal mit Eisenchlorid. Durch Synaptas wird es in spirige Säure und Zucker zersetzt, die erstere kann dann abdestillirt werden, und aus dem vom coagulirten Synaptas abfiltrirten Rückstande wird durch Verdunsten krystallisirter Traubenzucker erhalten.

Das krystallisirte Helicin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,33	52,40	52,34	52	52,44
Wasserstoff	5,95	6,09	6,04	70	5,88
Sauerstoff	41,72	41,51	41,62	31	41,68

Dies gibt 2 At. Zucker $= 24C + 40H + 20O$

2 „ von dem Körper $C^{14}H^{12}O^{4} = 28C + 24H + 8O$

3 „ Wasser $= 6H + 3O$

$= 52C + 70H + 31O.$

Der mit dem Zucker gepaarte Körper $C^{14}H^{12}O^{4}$

ist isomerisch mit wasserhaltiger spiriger Säure, und Piria, welcher noch bei der als unrichtig erkannten Ansicht beharrt, dass die wasserhaltige spirige Säure eine Wasserstoffsäure sei $=H+C^{14}H^{10}O^{4}$, betrachtet also das Helicin als aus Zucker und Salicylwasserstoff zusammengesetzt. Dies ist jedoch offenbar unrichtig. Der Paarling ist ein mit dieser wasserhaltigen Säure isomerischer Körper, und wenn das Helicin durch Reagentien zersetzt wird, so beruht dies darauf, dass sich der Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt und der andene Körper in wasserhaltige spirige Säure umsetzt. Dieser Körper verdient einen eignen Namen, und er kann, nach dem Vorbilde Benzoin, *Spireïn* genannt werden.

Krystallisirtes Helicin enthält, auf 2 Atome, 3 At. Wasser, welche 4,54 Proc. betragen und bei $+100^{0}$ daraus entfernt werden können.

Verwandlungen des Helicins.

Kali und Natron üben auf Helicin bei gewöhnlicher Lufttemperatur keine andere Wirkung aus, als dass sie es löslicher machen, aber im Sieden wird es dadurch in Zucker und spirigsaures Alkali zersetzt. Kalk, Baryt, Ammoniak und kohlensaures Alkali wirken eben so, aber schwächer und langsamer. Alle verdünnten Säuren, selbst Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure entwickeln im Sieden spirige Säure und lassen Traubenzucker in der Lösung zurück. Selbst Hefe, welche vermuthlich zuerst wie Synaptas wirkt, bringt unter Entwickelung von Kohlensäuregas Alkali und spirige Säure damit hervor.

Schüttelt man ein Gemenge von Helicin und Wasser in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche, bis kein Chlor mehr davon absorbirt wird, so ver-

wandelt es sich in eine gallertartige Masse, welche ausgepresst und mit wenigem kaltem Wasser gewaschen wird. Darauf löst man sie in siedendem Wasser, worauf sie theils in feinen Nadeln und theils als eine abgesetzte gelatinöse Masse erhalten wird. Beide sind einerlei Körper mit verschiedenen Wassergehalten. Der neue Körper ist *Chlorhelicin*. Er ist farb- und geruchlos, schmeckt bitter, ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leichtlöslich in siedendem Wasser und in Alkohol. Nach dem Trocknen bei + 120° bis 130° besteht er aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,02	26	49,06
Wasserstoff	4,90	30	4,72
Chlor	11,02	2	11,00
Sauerstoff	35,06	14	35,22

Dies macht 1 At. Zucker $= 12C + 20H + 10O$

1 „ Chlorspirein $= 14C + 10H + 4O + 2Cl$

$= 26C + 30H + 14O + 2Cl.$

Das Chlorspirein ist isomerisch mit wasserhaltiger chlorspiriger Säure und das Chlorchelicin wird durch Synaptas, Alkali und verdünnte Säuren auf dieselbe Weise wie Helicin zersetzt, aber mit dem Unterschied, dass chlorspirige Säure $= \dot{H} + C^{14}H^{8}Cl^{2}O^{3}$ gebildet wird, anstatt spiriger Säure.

Brom veranlasst die Bildung eines ganz ähnlich beschaffenen und in Betreff der Eigenschaften und der Zusammensetzung analogen Bromhelicins.

Leitet man Chlorgas in die Lösung von Heli-

ein in Alkohol, so fängt bald darauf ein weisses, stärkeartiges Pulver an, sich daraus abzuscheiden indem sich die Flüssigkeit stark erwärmt. Beim Erkalten setzt sich noch mehr von demselben Körper daraus ab, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	48,80	26	48,98
Wasserstoff	5,09	30	4,71
Chlor	11,46	2	11,14
Sauerstoff	34,65	14	35,17

Er enthält 4 Atome Wasserstoff weniger als Chlorsalicin, und er hat dadurch alle Analogie in den Eigenschaften mit den vorhergehenden Körpern verloren. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Synaptas, Alkalien und Säuren üben keine Wirkung darauf aus.

Helicoidin. Wendet man zur Bereitung des Helicins eine schwächere Salpetersäure, als oben angegeben ist, an, z. B. eine Säure von 1,09 specif. Gewicht, so bildet sich ein anderer Körper, welcher jedoch in der Krystallform des Helicins anschiesst. Seine Bildung geschieht viel langsamer und er krystallisirt häufig erst nach mehreren Tagen aus. Er ist eine Verbindung von 1 At. Helicin und 1 At. Salicin. Damit stimmt sowohl das Resultat der Analyse, als auch die katalytischen Verwandlungen, wobei gleichzeitig Zucker, spirige Säure und Saligenin erhalten werden. Piria nennt ihn *Helicoidin*.

Asparagin. Den im vorhergehenden Jahresberichte, S. 714, angeführten wichtigen Beobachtungen in Betreff des Asparagins habe ich jetzt folgende hinzuzu-

fügen: Die Zusammensetzung des Asparagins ist nach Liebig's[1]) Analyse = $C^4H^8N^2O^3$. Man hat lange vermuthet, dass es ein Amid sei. Ist es dieses, so müsste es $NH^2 + C^4H^4O^3$ sein, was mit der Zusammensetzung eines Amids von der Aepfelsäure (oder Citronsäure) übereinstimmt. Es bleibt noch übrig, dasselbe aus Aepfelsäure hervorzubringen, was Piria noch nicht versucht hat.

Die Asparaginsäure besteht nach Liebig aus $C^8H^{14}N^2O^8$. Ist sie eine wasserhaltige Säure, so besteht sie aus $\dot{H} + C^4H^4O^4 + NH^2 + C^4H^4O^3$, d. h. aus 1 At. wasserhaltiger Aepfelsäure und 1 At. Amid von der Aepfelsäure, wasserhaltiger Aepfelaminsäure.

Es ist wahr, die Analysen von Pelouze und Boutron weisen andere Verhältnisse aus. Pelouze fand, das aspartinsaures Silberoxyd genau 50 Proc. Säure und 50 Proc. Silberoxyd enthält. Ein Atom wasserfreie Aspartinsäure wiegt nach der hier angenommenen Formel 1550,86, und 1 At. Silberoxyd dagegen nur 1449,66. Diese Versuche stimmen also durchaus nicht mit Piria's Ansicht überein, aber dagegen völlig mit der von Pelouze, nach welchem die wasserfreie Säure aus $C^8H^{12}N^2O^6$ besteht und das Atomgewicht 1450,9 hat. Ohne eine neue und genaue Revision der Zusammensetzung und der Sättigungscapacität kann dies nicht ins Klare gebracht werden.

Piria gibt an, dass sowohl Asparagin als auch Aspartinsäure sehr leicht in Berührung mit Salpetersäure zersetzt werden, wobei sich Stickoxydgas entwickelt und Aepfelsäure zurückbleibt. Aber

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 142.

Piria behauptet, dass die zerfliessliche Säure, welche Liebig durch Behandlung des Asparagins und der Asparaginsäure mit Salzsäure bekam, nichts anderes sei, als Asparaginsäure, welche durch eine Spur von zurückgehaltener Salzsäure zerfliesslich wäre.

Im Uebrigen hat Piria seine im letzten Jahresberichte angeführten Versuche über die Hervorbringung von bernsteinsaurem Ammoniumoxyd aus Asparagin wiederholt und dieses Resultat weiter bestätigt.

Piria führt ausserdem einen Versuch an, welcher die Ansicht, dass Asparagin das Amid von der Aepfelsäure sei, gänzlich zu vernichten scheint. Erhitzt man Asparagin mit essigsaurem Kupferoxyd bis zum Sieden, so wird die Essigsäure ausgetrieben, und man erhält einen ultramarinblauen, krystallinischen Niederschlag, welcher nach Piria's Analyse aus $\acute{C}u + C^8H^{14}N^2O^5$ besteht, und welcher, wenn man ihn durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Asparagin mit allen seinen Eigenschaften wieder gibt. Nach diesem Resultate kann das Asparagin kein Amid von der Aepfelsäure, sondern es muss $\dot{H} + C^8H^{14}N^2O^5$ sein, und hat in der blauen Verbindung das Kupferoxyd das Wasser verdrängt.

Olivil. Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 531, einige Angaben über Olivil von A. Sobrero an. Nachher hat er die vollständige Arbeit darüber mitgetheilt, woraus ich folgenden Auszug mache.

Der in Italien wachsende Olivenbaum schwitzt ein Harz in Tropfen aus, welches sich an dem

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 61.

Baume in verschiedenen Gestalten ansammelt, und welches bald weiss, bald röthlich, bald braun ist, oft hat ein Stück alle diese Farben. Es entwickelt beim starken Erhitzen einen angenehmen Geruch und wird deshalb in Italien zum Räuchern in Zimmern angewandt, indem man es auf eine erhitzte eiserne Schaufel wirft. Dieses natürliche Harz ist ein Gemenge von mehreren, nämlich 1) von einem in Aether löslichen Harze, was sich auch in siedendem Alkohol auflöst, sich aber beim Erkalten grösstentheils daraus wieder abscheidet. 2) Von einem Harze, welches sich sehr wenig in Aether, aber leicht in Alkohol auflöst. 3) Von einem in Alkohol und Aether unlöslichen, aber in Wasser etwas löslichen Körper, und 4) von Olivil.

Das Olivil wird auf die Weise daraus erhalten, dass man das Harz zu einem feinen Pulver reibt und dieses so oft wiederholt mit Aether behandelt, als dieser noch etwas auflöst. Das in Aether Unlösliche wird mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht gekocht, worin es sich mit Zurücklassung des unter 3 angeführten Körpers auflöst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Masse von Olivilkrystallen, die durch Auspressen von der Harzlösung befreit und dann mit wenigem kaltem Alkohol ausgewaschen werden. Darauf können sie noch ein Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Es krystallisirt in sternförmig zusammengewachsenen, farblosen Nadeln. Aus einer sehr concentrirten Lösung, welche noch viel Harz enthält, scheidet es sich in stärkeähnlichen Körnern ab. Die Krystalle enthalten chemisch gebundenes

Wasser. Beim Erhitzen schmelzen sie zwischen + 118° und 120° unter Verlust von Wasser. Das geschmolzene Olivil erstarrt dann nicht eher wieder, als bei + 70°, eine harzähnliche, gelbliche Masse bildend, welche bei + 70° wieder schmilzt. Sie ist sonst unverändertes Olivil und gibt nach dem Auflösen in Alkohol von 0,833 wasserhaltige Krystalle; aber aus einer Lösung in siedendem wasserfreiem Alkohol schiesst sie wasserfrei an. Im wasserfreien Zustande ist das Olivil höchst elektrisch. Beim trocknen Destilliren wird es zersetzt. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, aber viel mehr im warmem, und schiesst auch daraus beim langsamen Erkalten in sternförmig zusammengewachsenen Nadeln an. Erhitzt man die Lösung in Wasser, über + 70°, so schmilzt der Theil von dem Olivil, welcher sich nicht aufgelöst hat, und erstarrt, wenn es rein war, beim Erkalten krystallinisch. Das Sieden mit Wasser verändert es ausserdem nicht im Mindesten, so dass es unverändert daraus wieder anschiesst. Das Olivil ist in Wein- und Holzalkohol, so wie auch in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich. Von siedendem Alkohol wird es fast nach allen Verhältnissen aufgelöst. Aether löst es nicht oder nur unbedeutend auf. Das Olivil ist völlig neutral, es löst sich jedoch in grösserer Menge in Wasser, wenn dieses kaustisches Kali enthält, und schlägt sich daraus nieder, wenn man das Alkali mit einer Säure sättigt, so dass es sich mehr den elektronegativen Körpern nähert. Säure vermehrt nicht seine Löslichkeit in Wasser. Das wasserfreie Olivil besteht aus (C = 75,0 und H = 12,5):

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,16	63,21	14	63,15
Wasserstoff	7,09	6,64	18	6,79
Sauerstoff	29,75	30,15	5	30,06

= $C^{14}H^{18}O^{5}$. Sobrero berechnet ohne einen gültigen Grund, die Atomzahl doppelt so hoch.

Das aus Wasser krystallisirte und in der Luft getrocknete Olivil enthält 1 Atom Krystallwasser, welches 6,33 Proc. beträgt. Lässt man es im luftleeren Raume über Schwefelsäure so lange liegen, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, so hat es die Hälfte von diesem Wasser verloren, mit Zurücklassung von $\dot{H} + 2C^{14}H^{18}O^{5}$. Beim Schmelzen geht auch dieses Wasser weg.

Von Olivil kann man mit Bleioxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung hervorbringen, aber es ist schwierig, sie auf einem bestimmten Vereinigungspunkte zu erhalten. Sobrero gibt an, eine solche erhalten zu haben, indem er eine Lösung von mehreren Atomgewichten Olivil in Wasser mit einer Lösung von 1 Atomgewicht salpetersauren Bleioxyds vermischte und kaustisches Ammoniak hinzutropfte. Der sich dadurch bildende weisse Niederschlag hatte nach dem Trocknen bei + 130° folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34,39	34,40	14	34,34
Wasserstoff	3,39	3,69	18	3,68
Sauerstoff	16,61	16,30	5	16,34
Bleioxyd	45,61	45,61	1	45,61

= $\dot{P}b + C^{14}H^{18}O^{5}$.

Verwandlungen des Olivils. a) Durch *Chlor.* In einer Lösung von Olivil in Wasser bildet eingeleitetes Chlorgas einen braunen Niederschlag, Verwandlungen des Olivils.

indem sie voraussetzt, dass die Verbindung O; von einem Proc. Wasserstoff mehr enthält, die Analyse gegeben hat. Ein solcher Fehler der Analyse ist unmöglich. Sobrero nimmt dass sich $C^{28} H^{36} O^{10}$ (d. h. 2 Atome Olivil) ge einfach mit 3 Atomen Sauerstoff vereinigt h zu dem Körper, welcher mit dem Chromoxyd Verbindung getreten ist. Es ist klar, dass Olivil bei dieser Behandlung nicht bloss Sau stoff aufgenommen, sondern auch Wasserstoff v loren hat.

f) *Durch oxydirende Metalloxyde und Met salze.* Sobrero kochte eine Lösung des Oli mit Bleisuperoxyd. Das Oxyd veränderte se Farbe, wurde hellbraun und leicht. Durch Schw felwasserstoff in Alkohol wurde dann daraus harzähnlicher Körper abgeschieden. Eine Lösu des Olivils in Wasser reducirt Gold aus Go chlorid und Silber aus salpetersaurem Silberox Was dabei aus dem Olivil entstand, wurde ni untersucht.

g) Durch *kaustisches Kali.* Wird eine L sung des Olivils in Kalihydrat in Berührung der Luft gekocht, so färbt sie sich gelb, gr und zuletzt braun. Säuren scheiden daraus da einen braunen, in Wasser wenig löslichen, al in Alkohol und Aether leicht löslichen Körp ab, welcher ein sehr elektronegatives Harz sein scheint.

h) Durch *Wärme.* Erhitzt man Olivil in nem Destillationsgefässe, so bläht es sich zue auf und gibt Wasser, darauf geräth es in gleic mässiges Sieden, wobei es Wasser und ein O gibt. Die Destillation wird fortgesetzt, bis d

schwarze Rückstand in der Retorte anfängt sich wieder aufzublähen, wo man sie dann unterbricht oder die Vorlage wechselt.

Der ölartige Körper ist eine Säure, welche Sobrero *Pyrolivilsäure* nennt. Um sie zu reinigen, löst man sie in Aether auf und destillirt die Lösung in einem kleinen passenden Apparate, durch welchen wasserfreies Kohlensäuregas geleitet wird; der Aether destillirt dann zuerst ab, darauf folgt Wasser und, wenn dieses übergegangen ist, wird eine trockne Vorlage angelegt und die Destillation fortgesetzt, bei einer Temperatur, welche + 200° übersteigen muss, wobei die Säure übergeht. Pyrolivilsäure.

Sie ist flüssig, ölähnlich, farblos, riecht angenehm nach Nelken und schmeckt auch wie Nelken. Sie verändert sich in der Luft, wird zuerst gelb und dann rothbraun. Sie löst sich in geringer Menge in Wasser, und dieses röthet dann Lackmuspapier. Sie löst geschmolzenes Chlorcalcium auf und kann davon nicht rein abdestillirt werden. Sie besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,87	20	69,36
Wasserstoff	7,32	26	7,51
Sauerstoff	22,81	5	23,13,

= $C^{20}H^{26}O^{5}$. Dies ist vollkommen die Zusammensetzung der Nelkensäure, von der sie sich jedoch durch die Eigenschaft unterscheidet, dass sie Chlorcalcium auflöst, so wie auch durch die grosse Neigung, in der Luft zerstört zu werden, wenn sie mit Basen im Ueberschuss verbunden ist.

Vermischt man die Lösung der Säure in Alkohol mit einer Lösung von Bleiessig, die mit we-

nig Alkohol versetzt worden ist, so entsteht ein käsiger Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen werden kann. Er ist in Alkohol löslich und lässt sich daraus durch Wasser ausfällen. Er erweicht bei + 100°, schmilzt und wird durchsichtig wie ein Harz und bleibt auch beim Erstarren durchsichtig. Er wird nicht immer gleich zusammengesetzt erhalten.

Dieses Salz, partiell aus einer Lösung in Alkohol abgesetzt, bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,59	20	30,99
Wasserstoff	2,89	24	3,09
Sauerstoff	8,89	4	8,29
Bleioxyd	57,63	2	57,63

$= 2\dot{P}b + C^{20}H^{24}O^{4}$. Die ölartige Säure ist also wasserhaltig und besteht aus $\dot{H} + C^{20}H^{24}O^{4}$. Sie bildet sich aus 2 Atomen Olivil, $C^{28}H^{36}O^{10}$, welche 5 Atome Wasser verlieren und beim Destilliren 8 Atome Kohle zurücklassen.

Verwandlungen der Pyrolivilsäure.

Die Pyrolivilsäure verwandelt sich durch Salpetersäure in ein Harz und in Pikrinsalpetersäure. Sie reducirt Silber augenblicklich aus salpetersaurem Silberoxyd. Mit Kali im Ueberschuss verbunden färbt sie sich in der Luft sehr bald, die Lösung wird so schwarz, dass sie durchsichtig ist.

Cascarillin.

Duval[1]) hat aus der Cascarillrinde einen krystallisirenden, bitter schmeckenden Körper ausgezogen, welchen er *Cascarillin* nennt. Die Cascarillrinde wird mit Wasser ausgezogen, bis dieses keinen bitteren Geschmack mehr davon annimmt. Die Lösung wird mit essigsaurem Blei-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 91.

oxyd gefällt; der Niederschlag abfiltrirt und das Liquidum durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $\frac{1}{8}$ verdunstet, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und an einen warmen Ort zum Verdunsten hingestellt. Allmälig bildet sich dann an der Oberfläche eine etwas krystallinische Haut, die man dicker werden lässt und dann nach dem Erkalten abnimmt, aber ehe das Liquidum syrupdick geworden ist. Zuweilen setzt sich dieser Körper harzähnlich auf der Innenseite des Gefässes ab. Man scheidet das Liquidum ab und behandelt den abgesetzten Körper kalt mit 78procentischem Alkohol, so dass dieser gerade darüber steht. Der Alkohol löst einen färbenden Körper und Fett auf, worauf man ihn wieder abgiesst. Darauf wird er in 90 procentischem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Krystalle werden mit wenigem kaltem Alkohol abgewaschen, wieder aufgelöst und durch freiwilliges Verdunsten wieder anschiessen gelassen.

Das Cascarillin bildet farblose Nadeln, zuweilen 6seitige Schuppen, ist geruchlos und schmeckt nach einigen Augenblicken höchst bitter. Es schmilzt, wird durchsichtig und erstarrt harzähnlich. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Es lässt sich ohne Rückstand verbrennen, und gibt bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat kein Ammoniak. Es ist völlig neutral, löst sich sehr wenig in Wasser, und die Lösung darin fällt keine Metallsalze, nicht einmal Bleiessig, und trübt sich nicht durch Alkali. Von Alkohol und Aether wird es aufgelöst. Schwefelsäure löst es

mit tief rother Farbe auf, wenig Wasser fällt einen Theil wieder aus und die Lösung wird gelb; mehr Wasser fällt alles aus, so dass die Flüssigkeit farblos wird, aber der Niederschlag ist grün. Es färbt sich durch Ammoniak gelb, ohne aufgelöst zu werden. Salzsäure löst das Cascarillin mit violetter Farbe, die Lösung wird durch wenig Wasser blau und durch mehr grün. Concentrirte Salpetersäure löst es ebenfalls auf; die Lösung ist gelb und wird durch Ammoniak gefällt, welches den Niederschlag nicht auflöst.

Digitalin. Der eigenthümliche wirksame Körper in den Blättern der Digitalis purpurea, den man so lange vergebens von den übrigen Bestandtheilen der Pflanze zu isoliren gesucht hat, scheint nun endlich durch die Entdeckung von Homolle[1]) erhalten zu sein, dass er mit Gerbsäure ausgefällt und von dieser wieder durch geschlämmtes Bleioxyd abgeschieden werden kann, wenn man den Niederschlag in feuchtem Zustande damit behandelt. Dessen ungeachtet ist der Process der Reinigung doch sehr verwickelt.

Homolle schreibt vor, 1 Kilogramm grobes Pulver von den Blättern in Wasser einzuweichen und dann in einen Robiquet'schen Extractions-Apparat zu bringen, worin man Wasser hindurch gehen lässt. Die Lösung in Wasser wird sogleich mit Bleiessig vermischt und der Niederschlag abfiltrirt, welcher den grössten Theil von der Farbe mit wegnimmt. Die Lösung wird mit kohlensaurem Natron vermischt, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht, aus der filtrirten Flüssigkeit wird der

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 57.

Kalk durch oxalsaures Ammoniak und darauf die Talkerde mit einem Gemenge von phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. Die Lösung wird filtrirt, worauf sie hell gelbbraun, alkalisch und äusserst bitter ist. Sie wird nun mit Gerbsäure im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, mit wenigem kaltem Wasser gewaschen und nach dem Abtropfen desselben noch feucht mit seiner halben Gewichtsmenge geschlämmten Bleioxyds vermischt. Man lässt die weiche Masse auf Löschpapier abtropfen und dann in gelinder Wärme trocken werden. Nach dem Trocknen wird sie zu Pulver gerieben und dann mit concentrirtem Alkohol ausgezogen.

Lässt man die Lösung in gelinder Wärme verdunsten, so bleibt eine gelbliche, körnige Masse zurück, auf der nur wenig Mutterlauge steht. Diese Masse wird durch Waschen mit Wasser von den sie begleitenden zerfliesslichen Salzen (essigsaurem Kali) befreit, getrocknet und in siedendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, die Lösung mit durch Salzsäure gehörig gereinigter Thierkohle entfärbt, damit sieden gelassen und filtrirt. Die Lösung ist nun farblos und lässt beim freiwilligen Verdunsten das Digitalin theils auf den Seiten des Glases halb durchscheinend in Gestalt von Häuten und theils auf dem Boden in Gestalt einer körnigen, etwas gelblichen Masse zurück.

Man reibt es zu Pulver, übergiesst dieses mit Aether, lässt es damit 24 Stunden lang stehen, kocht es dann damit und überlässt die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung. Das Ungelöste ist Digitalin so rein, als es erhalten werden konnte.

Aus dem Aether setzt sich theils Digitalin in Gestalt einer weissen, unter einem Mikroscope krystallinischen Kruste, theils ein grünlicher ölartiger Körper und theils feine Nadeln von einem anderen Körper ab, welcher weder in Wasser noch Alkohol auflöslich ist.

Das Digitalin ist weiss, geruchlos, schmeckt höchst bitter, was sich aber nur langsam entwickelt. Häufig wurde es in Gestalt einer porösen Masse oder warzenähnlich oder in feinen Schuppen erhalten. Eine Lösung von 1 Theil Digitalin in 10000 Th. Wasser schmeckt deutlich bitter. Sein Staub bewirkt gewaltsames Niesen. Beim Erhitzen in einem Glasrohr fängt es erst bei + 180° an gelb zu werden, bei + 200° ist es braun, es erweicht, bläht sich auf, sinkt aber bei 220° wieder mehr zusammen. Es schmeckt dann wenig bitter, aber schärfer und zusammenziehend. Es kann entzündet werden und verbrennt mit rusender Flamme, ohne Rückstand. Aber der Fleck, von dem es wegbrannte, reagirt alkalisch, wenn man ein feuchtes geröthetes Lackmuspapier darauf legt. Mit Kalihydrat gibt es bei der trocknen Destillation ammoniakalische Dämpfe, es enthält also Stickstoff. Jedoch lässt Homölle diese Frage unentschieden, indem er auch aus Salicin mit demselben Alkali Spuren von Ammoniak erhielt.

Das Digitalin ist völlig neutral. In kaltem Wasser löst es sich so wenig auf, dass dieses höchstens $\frac{1}{2000}$ davon aufnimmt. Siedendes Wasser löst ungefähr $\frac{1}{1000}$ auf. Beim Verdunsten der Lösung in der Wärme erleidet es eine Veränderung und lässt dabei einen extractähnlichen Rück-

stand zurück. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst und sehr wenig Alkohol vermehrt seine Löslichkeit in Wasser. Wasserfreier Aether löst $\frac{1}{2000}$ auf, und der wasserhaltige löst noch weniger auf.

Durch concentrirte Schwefelsäure schwärzt sich das Digitalin sogleich, indem sich eine dunkle Lösung bildet, welche nach einigen Tagen in dünner Schicht carmoisinroth wird. Durch Vermischung mit wenig Wasser wird die Lösung grün. Das Digitalin löst sich sogleich in concentrirter Salzsäure auf, aber die Säure wird in wenig Augenblicken smaragdgrün und nach einer Stunde scheidet sich ein grünes Pulver daraus ab, welches nach einigen Tagen schwarzgrün ist. Durch Phosphorsäure wird es grün aber nicht aufgelöst. Salpetersäure zersetzt es mit Entwickelung von Stickoxydgas, das Digitalin löst sich auf mit brandgelber Farbe, welche in Goldgelb übergeht. Concentrirte Essigsäure löst das Digitalin unverändert auf. Alle verdünnte Säuren lösen das Digitalin nicht mehr, als Wasser auf. Kalihydrat nimmt nicht sogleich den bitteren Geschmack des Digitalins weg, wird es aber damit verdunstet, so verschwindet er und wird durch einen zusammenziehenden ersetzt. Eine grosse Anzahl von physiologischen Versuchen hat dargelegt, dass dieses Digitalin die Ursache der medicinischen Wirkungen ist, welche die Digitalis hat.

O. Henry [1]) hat die Bereitung des Digitalins zu vereinfachen gesucht. Er bereitet ein Alkoholextract aus der Digitalis, behandelt dieses mit

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 460.

einem Gemenge von 1 Theil concentrirter Essigsäure und 32 Th. Wasser bis + 40° bis + 50°, klärt die saure Flüssigkeit mit Thierkohle, filtrirt, sättigt mit Ammoniak und fällt mit Galläpfelinfusion. Der Niederschlag wird mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Bleioxyd vermischt und mit der doppelten Volummenge Alkohols von 0,833 digerirt. Der Alkohol färbt sich grüngelb. Die Lösung wird abgeschieden, der Rest davon ausgepresst, mit Thierkohle behandelt und dann eingetrocknet. Der Rückstand wird mit Aether ausgelaugt, und was dann zurückbleibt, ist Digitalin.

Nativelle [1]) hat noch eine andere Methode angegeben. Er zieht das gerbsaure Digitalin mit Wasser, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt ist, aus. Die Lösung wird mit vielem Wasser verdünnt und durch eine starke Lösung von Bleizucker gefällt, filtrirt, das Bleioxyd durch eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ausgefällt, die Flüssigkeit wieder filtrirt, und dann darin festes schwefelsaures Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst, wodurch sich das Digitalin in lockeren, weissen Flocken abscheidet, die mit der Flüssigkeit von dem ungelösten Salze abgegossen und dann auf einem Filtrum gesammelt werden. Aber sein Digitalin ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Es schmeckt äusserst bitter und zugleich scharf. Er scheint Homolle's Angaben nicht gekannt zu haben. Jedenfalls muss alles dieses besser aufgeklärt werden.

---

1) Journ. de Chem. Med. 1845. Febr. p. 63.

Leroy[1]) gibt an, dass er die Homolle'sche Bereitungsmethode des Digitalins auf die Blüthen von Tanacetum vulgare angewandt habe, und dass es ihm geglückt sei, daraus einen eigenthümlichen Körper abzuscheiden, welcher in gelbweissen Warzen anschiesst, geruchlos ist, bitter schmeckt, sich leicht in Aether löst, weniger in Alkohol und noch weniger in Wasser, welches jedoch einen sehr bitteren Geschmack davon annimmt. Es ist schmelzbar, wird in stärkerer Hitze mit dem Geruch nach Flores Meliloti zersetzt, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hyacinthrother Farbe auf. Tanacetin.

E. Marchand[2]) hat einen eigenthümlichen Körper aus der Gratiola officinalis beschrieben, welchen er Gratiolin nennt. Wird der ausgepresste Saft dieser Pflanze bis fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol behandelt, die Lösung verdunstet und aus dem Rückstande mit Wasser alles darin Auflösliche ausgezogen, so bleibt eine bitter schmeckende, harzähnliche Substanz zurück, welche Vauquelin Matière resinoide amère nannte. Marchand löste diese in Alkohol auf, setzte schwefelsaures Eisenoxyd hinzu, so lange die Masse dadurch in Folge der darin enthaltenen Gerbsäure blau wurde, schüttelte das Gemische mit einer angemessenen Menge Kalkhydrat, um Schwefelsäure und Eisensalz auszufällen, setzte ein wenig Wasser hinzu, filtrirte (behandelte die Flüssigkeit, wenn es erforderlich Gratiolin.

1) Journ. de Ch. Med. 1845. Juli. p. 357.
2) Das. Oct. p. 517.

lich war, mit Thierkohle, um sie zu entfärben), und verdunstete die Flüssigkeit über Schwefelsäure bis zur Trockne, wobei sie einen weissen Rückstand gab. Wasser zog darin zurückgebliebenes Salz aus und löste ein wenig von dem bitteren Körper auf. Aether zog noch etwas mehr aus dem Rückstande, wobei das Ungelöste syrupförmig wurde. Die Aetherlösung wurde abgegossen, das Zusammengebackene in Alkohol aufgelöst und die Lösung langsam verdunsten gelassen, wobei sie eine weisse warzenähnliche Masse zurückliess, die das Gratiolin ist.

Dieser Körper schmeckt sehr bitter, besonders hinten im Gaumen. Beim Erhitzen schmilzt er, bläht sich auf und wird zerstört, indem nach völliger Verbrennung eine geringe Menge von Asche zurückbleibt. Er ist wenig löslich in Wasser, was aber davon einen höchst bitteren Geschmack bekommt. Alkohol löst es leicht auf und ein geringer Zusatz davon vermehrt die Löslichkeit in Wasser. Es ist unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Wasser schmilzt er und schwimmt dann in Tropfen oben auf. Es löst sich Schwefelsäure mit Purpurfarbe auf, die Lösung wird durch Wasser nicht grün, sondern getrübt und entfärbt. Salzsäure löst es mit gelber Farbe auf und Salpetersäure löst es ohne Farbe. Durch kaustisches Kali wird es schmutzig grün, darauf gelbgrün und zuletzt wieder farblos. Von Ammoniak wird es schmutzig blau und nachher wieder weiss. In keinem von diesen löst es sich auf. Das Gratiolin wird aus seiner Lösung in Wasser durch Gerbsäure gefällt.

Zanon[1]) hat aus Achillea Millefolium einen eigenthümlichen bitteren Körper ausgezogen, welchen er *Achillein* nennt. Man bereitet aus den Blumen dieser Pflanze eine starke Abkochung, sättigt die freie Säure darin mit Kalkmilch, behandelt die Flüssigkeit zur Entfärbung mit Thierkohle und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne. Das Extract wird mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht und dieser von der Lösung wieder abdestillirt, zuletzt mit einem geringen Zusatz von Wasser, worauf die Masse nach dem Eintrocknen das Achillein ist. Es ist eine harte Masse von gelbbrauner Farbe, riecht eigenthümlich und schmeckt nicht unangenehm bitter. Es wird in der Luft feucht und löst sich leicht in Wasser zu einer goldgelben, völlig neutralen Flüssigkeit. Wasserfrier Alkohol löst es in der Kälte nicht, aber wohl im Sieden. Wasserhaltiger Alkohol löst es schon in der Kälte auf. Es ist unlöslich in Aether, kommt aber ein oder ein Paar Tropfen freie Säure hinzu, so löst es sich darin auf. Chlor bleicht seine Farbe. Gerbsäure, Bleizucker und Eisenoxydsalze verändern es nicht. Wird aber seine Lösung mit Ammoniak vermischt und dann der Luft ausgesetzt, so lässt es beim Verdunsten ein Apothem in Flocken fallen. Es soll mit Vortheil gegen Fieber angewandt werden. Achillein.

Luck[2]) hat den körnigen Körper untersucht, welcher sich aus einem lange aufbewahrten Aetherextract (dem sog. Oleum Filicis maris) der Krystallisirter Körper aus Aspidium Filix mas.

---

1) Mem. dell' Imp. Rectio Ist. Venet. de Scienze lettere ed art. V, 11.

2) Ann. der Chem. u. Pharm. LIV, 119.

Radix Filicis maris absetzt. Durch Auspressen und nachherige Behandlung mit einem Gemenge von Alkohol und Aether wurde das Oel daraus aufgelöst. Dann wurde er in siedendem Aether aufgelöst, woraus er sich beim Erkalten in unregelmässigen Körnern wieder absetzte. Durch Umkrystallisiren wurde er dann rein erhalten. Die Körner zeigen sich unter einem Mikroscope als rhombische Blätter. Sie schmelzen bei + 160° und erstarren wieder durchsichtig, werden beim trocknen Destilliren zersetzt, sind unlöslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether. Dieser Körper ist schwach elektronegativ, und löst sich daher in einem mit kaustischem Ammoniak vermischten Alkohol, und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden. Er löst sich auch in kohlensaurem Natron auf, die Natron-Verbindung ist in Alkohol löslich, und diese Lösung scheidet eine Bleiverbindung ab, wenn man sie mit Bleizucker vermischt.

Luck analysirte diesen Körper und auch die Bleiverbindung desselben, und er glaubt, dass er aus $C^{60} H^{72} O^{20}$ bestehe und 1 Atom Basis sättige.

Setzt man die Natronlösung der Luft aus, so färbt sie sich braungelb und Säuren scheiden dann einen bernsteingelben Körper daraus ab, welcher aus $C^{20} H^{22} O^{7}$ besteht. Vereinigt er sich mit Basen, so bindet er 1 At. Wasser und bildet 2 At. von einer Säure, welche aus $C^{10} H^{12} O^{4}$ besteht. Das gefällte Bleisalz wurde aus $Pb C^{10} H^{12} O^{4}$ zusammengesetzt gefunden.

Weingährung und Producte derselben. Gährung durch poröse Körper.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 741, der Versuche von Brendeke, bei denen

er Traubenzucker durch eine gewisse Portion zweifach-weinsauren Ammoniumoxyds unter Mitwirkung verschiedener poröser oder pulverförmiger Körper, z. B. Kohle, Schwefel u. s. w. in Gährung brachte. Um dem Einwurf zu begegnen, dass der Traubenzucker, welcher aus Stärke bereitet worden war, einen proteinartigen Körper enthalten haben könne, aus dem sich dann Hefe gebildet hätte, hat er nachher [1]) die Stärke mit Alkohol, Kali und Säure der Reihe nach und mit kleinen Portionen davon behandelt, um sie von jedem Rückhalt eines proteinartigen Körpers zu befreien, darauf aus ihr mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker bereitet und diesen zu seinen Gährungsversuchen angewandt, indem er, anstatt Hefe, entweder Pulver von Fichtenkohlen oder von Knochenkohle anwandte, und bei allen Versuchen gerieth die Flüssigkeit in völlige Weingährung, bei der sich Kohlensäure und Alkohol bildeten.

Ich muss hinzufügen, dass ich im Frühjahr 1845 einige Versuche nach seiner Vorschrift mit Birkenkohle als Gährungsmittel angestellt habe, aber dass es mir nicht glücken wollte, die Weingährung weder dadurch noch mit E. Davy's Platinschwarz hervorzubringen. Die Flaschen blieben bis in den Herbst stehen und waren schimmelig geworden. Beim Verdunsten bekam ich den Traubenzucker grösstentheils wieder, zugleich mit dem sauren weinsauren Ammoniak. Viel davon war in Dextrin übergegangen.

---

1) Archiv d. Pharm. XLII, 133.

Verbindungen der Aetherarten mit Zinnchlorid.

Levy[1]) hat gefunden, dass Zinnchlorid krystallysirende Verbindungen gibt, nicht allein mit gewöhnlichem Aether, sondern auch mit den Verbindungen des Aethyloxyds mit Oxalsäure, Benzoësäure und Essigsäure. Von zwei Verbindungen dieser Art hat er die Untersuchungen mitgetheilt. Bringt man wasserfreies Zinnchlorid und wasserfreien Aether zusammen, so vereinigen sie sich und die Verbindung schiesst in glänzenden, rhomboidalen Tafeln an, welche sublimirt werden können. Die Verbindung ist in Aether auflöslich, wird aber durch Wasser zersetzt, welche den Aether abscheidet. Sie besteht aus 63,65 Th. Zinnchlorid und 36,35 Th. Aether = $SnCl^2 + 2C^4H^{10}O$ (Vergl. Jahresb. 1843, S. 489).

Die Verbindung mit oxalsaurem Aethyloxyd wird erhalten, wenn man das Zinnchlorid in kleinen Portionen nach einander in den Oxaläther tropft. Die Verbindung schiesst in sternförmig zusammengewachsenen kleinen Nadeln an, welche aus 63,96 Th. Zinnchlorid und 35,04 Th. Oxaläther bestehen = $SnCl^2 + C^{10}H^4O\bar{C}$. Durch Wasser, selbst durch die Feuchtigkeit der Luft werden sie wieder getrennt.

Aethylverbindungen.

Bei seinen, im Vorhergehenden angeführten Versuchen über die Ausdehnung der Flüssigkeiten hat J. Pierre[2]) gewisse Eigenschaften der Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern mit einer grösseren Genauigkeit, als bisher geschehen war, bestimmt, so dass sie mitgetheilt zu werden verdienen.

Chloräthyl.

Das specif. Gewicht des Chloräthyls bei 0° ist

1) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 146.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 362.

nach einer Mittelzahl von 4 einander sehr nahe kommenden Versuchen = 0,92133. Es siedet unter 0'',758 Druck bei + 11°. Bei — 31°,63 bleibt es völlig flüssig und dünnflüssig.

Das specif. Gewicht des Bromäthyls bei 0° ist nach einer Mittelzahl von 2 Wägungen welche erst in der fünften Zahl abweichen, = 1,4329. Siedepunkt unter 0'',757 Druck = + 40°,7. Beim Destilliren desselben steigt die Temperatur anfangs auf + 50° und ein wenig darüber, ohne dass es siedet, aber wenn es anfängt zu sieden, so fällt die Temperatur auf + 40°,7 und sie bleibt dann unverändert bis zu Ende. Bei — 31°,7 bleibt es noch dünnflüssig. Bromäthyl.

Das specif. Gewicht des Jodäthyls bei 0° ist nach einer Mittelzahl von 2 gleich gut übereinstimmenden Wägungen = 1,97546. Sein Geruch hat etwas Aehnlichkeit mit dem des Schwefelkohlenstoffs. Sein Siedepunkt unter 0'',7517 Druck + 70°. Durch den Einfluss der Luft wird es allmälig gelb, wenn man es nicht in ganz angefüllten und dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Jodäthyl.

Ebelmen und Bouquet[1]) ist es geglückt, schwefligsaures Aethyloxyd hervorzubringen. Es wird erhalten, wenn man wasserfreien Alkohol auf Chlorschwefel giesst. Das Gemisch erhitzt sich und lässt Schwefel fallen. Nachdem dann eine hinreichende Quantität Alkohol hinzugekommen ist, um allen Chlorschwefel zu zersetzen, wird die Flüssigkeit destillirt. Bei + 80° geht Alkohol und Salzsäure über. Dann steigt der Schwefligsaures Aethyloxyd.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 255.

Siedepunkt, und hat er + 150° erreicht, so wi[rd] die Vorlage gewechselt und die Destillation fo[rt]gesetzt. Der Siedepunkt erhöht sich allmälig a[uf] + 170°. In der Retorte bleibt zuletzt Schwe[fel] zurück.

Das Destillat wird ein Paar Mal rectificirt, u[m] es rein zu bekommen. Es ist dann eine äth[er]artige Flüssigkeit, farblos, durchsichtig, rie[cht] eigenthümlich ätherisch an Münze erinner[nd], schmeckt münzartig, erfrischend, aber hintenn[ach] schweflig. Es ist schwefligsaures Aethyloxyd, h[at] 1,085 specif. Gewicht bei + 16°, und siedet b[ei] + 160°. Sein Gas hat nach den Versuchen 4,7 specif. Gewicht, was nach der Rechnung 4,7 sein müsste. Mit Alkohol und Aether lässt e[s] sich nach allen Verhältnissen mischen. Wass[er] fällt es aus dem Alkohol zuerst aus, löst es ab[er] nachher auf und zersetzt es allmälig in schwefli[ge] Säure und in Alkohol. Verwahrt man es in ein[er] feuchten Flasche, so erleidet es allmälig diesel[be] Veränderung, soweit die Feuchtigkeit dazu hi[n]reicht. Es wurde aus $C^4H^{10}O + \ddot{S}$ zusammenge[-]setzt gefunden.

Salpetrigs. Aethyloxyd. Gerhardt[1]) hat angegeben, dass wenn Bru[cin] mit Salpetersäure behandelt wird, wobei e[s] sich in einen rothen Körper verwandelt, mit de[m] sich entwickelnden Gase salpetrigsaures Aethyloxy[d] übergehe. Das Product wurde nicht genauer unte[r]sucht, sondern nach seiner Gewohnheit berech[-]nete er aus der Vergleichung der Zusamme[n]setzung des Brucins und des zurückbleibenden bra[u]nen Körpers, dass das Verflüchtigte salpetrig-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 11.

saures Aethyloxyd sei, indem er dessen Geruch damit übereinstimmend fand. Liebig[1]) hat Gerhardt's Versuche wiederholt und gefunden, dass dem sich entwickelnden Stickoxydgase ein flüchtiger Körper folgt, welcher daraus condensirt werden kann, der aber nicht salpetrigsaures Aethyloxyd ist, welches leichter als Wasser ist und bei + 16°,5 siedet, sondern ein ölartiger, in verdünnter Salpetersäure untersinkender Körper, dessen Siedepunkt zwischen + 75° und + 77° liegt.

Phosphorigsaures Aethyloxyd.

Würtz[2]) hat zweifach-phosphorigsaures Aethyloxyd entdeckt. Man setzt Phosphorsuperchlorür zu Alkohol von 0,833, wobei das Chlorür lebhaft zersetzt wird, indem sich Chloräthyl, Salzsäure, phosphorige Säure und zweifach-phosphorigsaures Aethyloxyd bilden. Das erstere wird durch Verdunsten in gelinder Wärme entfärbt, und man beendigt die Concentrirung im luftleeren Raume. Wird dann der darin zurückbleibende Rückstand mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so fällt phosphorigsaure Baryterde nieder, und man erhält eine Lösung von phosphorigsaurer Aethyloxyd-Baryterde, welche nach dem Verdunsten im luftleeren Raume in Gestalt einer weissen, amorphen Salzmasse zurückbleibt. Das zweifach-phosphorigsaure Aethyloxyd hat er nicht daraus dargestellt. Das Salz wird beim Erhitzen zersetzt, indem es brennbare Gase, namentlich Phosphorwasserstoffgas gibt und phosphorsaure Baryterde zurücklässt. Es ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser auflöslich.

1) Ann. der Ch. und Pharm. LVII, 94.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 133.

Die Lösung in dem letzteren zersetzt sich allmälig, indem phosphorigsaure Baryterde niederfällt und Alkohol in der Flüssigkeit gebildet wird.

Sättigt man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, so erhält man beim Verdunsten im luftleeren Raume glänzende Blätter, die sich fettig anfühlen lassen und sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol auflösen.

Cyansäure-Aether.

Wöhler[1]) und Liebig haben angegeben, dass wenn man Alkohol oder Aether mit dem Gas von wasserhaltiger Cyansäure sättigt, auser dem früher sogenannten Cyanursäure-Aether, welcher dabei aus der Flüssigkeit in Krystallen anschiesst, ein anderer Aether entsteht, welcher in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, woraus er dann durch Verdunsten in grossen durchsichtigen Blättern oder Tafeln erhalten wird, welche leicht schmelzbar sind, sehr flüchtig und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Er ist so zusammengesetzt, dass er der Formel $C^4H^{10}O + \dot{C}y + 2\dot{H}$ entspricht. Aber da ein Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in Aethyloxydverbindungen zu seltenen Ausnahmen gehört, so hat man besonderen Grund zu vermuthen, dass das Wasser darin nicht als Wasser enthalten ist, wie wir dieses sogleich bei dem früher bekannten Cyansäure-Aether sehen werden. Er würde dann aus $C^4H^{10}O + C^2H^4N^2O^3$ bestehen, und, wenn die Säure darin nicht eine Säure von einem ternären Radicale ist, so könnte er vielleicht eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit einem Amid von der Kohlensäure sein, gleichwie das Oxamethan eine

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LIV, 370.

Verbindung von oxalsaurem Aethyloxyd mit Oxamid ist. Weiter unten werden wir sehen, dass eine solche Verbindung bekannt ist. Es hängt dann davon ab, ob ihre chemischen Eigenschaften dieselben sind.

Der schon längst von Wöhler und Liebig entdeckte sogenannte Cyanäther, der bei der Darstellung des vorhergehenden Körpers ausschiesst, und den man als eine Verbindung von 1 Atom Aethyloxyd, 2 Atomen Cyansäure und 3 Atomen Wasser betrachten konnte, ist von ihnen[2]) einer neuen Untersuchung unterworfen worden, woraus hervorgegangen ist, dass diese frühere Betrachtungsweise nicht die richtige und dass dieser Körper der wasserfreie Aether von einer neuen Säure ist $= C^4H^{10}O + C^4H^6N^4O^5$.

Wird dieser krystallisirende Körper mit kaltem Barytwasser in einer verschlossenen Flasche übergossen, so löst er sich allmälig darin auf und aus der Flüssigkeit schiessen im Laufe einiger Tage harte, warzenförmige Krystalle an. Die Lösung enthält dann neu gebildeten Alkohol. Die Krystalle sind so zusammengesetzt, dass sie als zweifach-cyansaure Baryterde mit 3 Atomen Krystallwasser angesehen werden können. Aber das Salz reagirt alkalisch und fällt weder cyansaures Bleioxyd aus essigsaurem Bleioxyd noch cyansaures Silberoxyd aus salpetersaurem Silberoxyd. Es ist also klar, dass keine Cyansäure darin enthalten ist. Bei der trocknen Destillation gibt es ein Sublimat von neutralem kohlensaurem Ammoniak $= NH^5\dot{C}$, während cyansaure Baryterde zurück-

1) Privatim mitgetheilt.

bleibt, und nichts anderes gebildet wird. Es ist nicht sehr löslich in Wasser und wird es mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, Kohlensäuregas wird entwickelt und die Lösung enthält dann Harnstoff. Aus $C^4H^6N^4O^5$ und 1 Atom Wasser sind dann 2 Atome Kohlensäure und 1 Atom Harnstoff entstanden. $= NH^5 + C^2H^2N^2O^2$. Wird das Salz mit kohlensaurem Ammoniak macerirt, so bildet sich ebenfalls kohlensaurer Baryt und Harnstoff.

Wird es dagegen mit schwefelsaurem Natron digerirt, so erhält man schwefelsaures Natron, indem die Säure unverändert an die Stelle der Schwefelsäure mit dem Natron zusammentritt. Dieses Salz reagirt ebenfalls alkalisch und fällt weder Blei- noch Silbersalze. Es verträgt nicht die Verdunstung, aber es kann durch Alkohol ausgefällt und auf diese Weise in fester Form erhalten werden.

Die neue Säure kann weder in freier noch in wasserhaltiger Form erhalten werden, weil sie sich, wenn man sie von einer Basis abscheidet, mit 1 At. Wasser vereinigt und augenblicklich damit in 2 Atomen Kohlensäure, welche unter Brausen weggehen, und in 1 Atom Harnstoff umsetzt. In diesem Falle entwickelt sich nicht die geringste Spur von dem Geruch nach Cyansäure.

Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser Säure kann man noch keine recht wahrscheinliche Vermuthung aufstellen, und wahrscheinlich muss noch eine neue Entdeckung vorangehen, welche der Schlüssel für das Räthsel wird. Allerdings passen die Atomzahlen zu Vorstellungen,

z. B. zu $\dot{C}y + NH^3\ddot{C}^2$, oder zu $2\dot{C} + NH^3Cy$ oder zu $C^8H^2N^2O^3 + NH^2\ddot{C}$, d. h. zu 1 Atom von der supponirten Säure in der zunächst vorangehenden Aetherart, gepaart mit 1 Atom Oxamid. Die letzte Vorstellung scheint die am wenigsten ungewöhnliche zu sein, aber sie ist doch nicht annehmbar, weil sich bei der Zersetzung keine Oxalsäure bildet.

Formylsaures Aethyloxyd.

Pierre[1]) gibt als beste Bereitung des ameisensauren Aethyloxyds an, dass man 7 Theile wasserfreies ameisensaures Natron und 6 Theile Alkohol von 90 Procent in eine Retorte bringt und 10 Theile concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinzufügt. Die Masse erwärmt sich dabei sehr stark, so dass schon durch diese Wärme ein Theil von dem Aether überdestillirt. Am besten ist es, die Masse beim Zumischen der Säure von Zeit zu Zeit erkalten zu lassen und sie nach der Erwärmung, welche durch den letzten Zusatz entsteht, bei vorsichtig regiertem Feuer zu destilliren, weil sie leicht stösst und dadurch ein Theil von der Salzmasse übergeworfen werden kann. Die Masse bläht sich zuletzt auf und schäumt, indem sie sich immer mehr braun färbt. Das Destillat wird in kleinen Portionen nach einander zu einem gleichen Volum Kalkmilch gesetzt, mit der Vorsicht, dass sich die Masse nicht erhitzt, so dass das Gefäss mit der Kalkmilch in kaltes, am besten in mit Eis vermischtes Wasser gestellt werden muss. Man setzt dann Chlorcalcium in Stücken hinzu und lässt 24 Stunden lang stehen. Die Flüssigkeit hat sich dann in 3 Schichten getheilt:

1) Ann. de Chem. et de Phys. XV, 380.

die obere ist fast reiner Aether, die unterste eine Chlorcalcium-Lösung in Wasser und Alkohol mit ameisensaurem Kalk und Kalkhydrat, und die mittlere ist ein Gemenge. Der abgeschiedene Aether wird rectificirt in einer Temperatur, welche nicht + 70° übersteigt, und das Destillat noch ein Mal über ein Gemenge von Chlorcalcium mit weniger wasserfreier Talkerde rectificirt.

Das specif. Gewicht des Ameisensäure-Aethers bei 0° ist = 0,93565. Sein Siedepunkt unter 0''',752 Druck + 52°,9. Bei — 32°,43 ist er noch vollkommen dünnflüssig. Um sich zu überzeugen, dass er wirklich ameisensaures Aethyloxyd war, wurde er analysirt und aus $C^4H^{10}O + C^2H^2O^3$ zusammengesetzt gefunden. Es ist zu bedauern, dass diese Angaben nicht ohne weitläufige Rechnungen mit denen von Kopp, S. 43, vergleichbar sind.

Formylsaures Aethyloxyd mit Chlor.

Cloëz [1]) hat formylsaures Aethyloxyd der Einwirkung von Chlorgas und Sonnenlicht ausgesetzt, bis aller Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt worden war. Die analysirte Verbindung entsprach der Formel $C^6Cl^{12}O^4$, gleichwie formylsaures Aethyloxyd $C^6H^{12}O^4$ ist. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, riecht erstickend, schmeckt unangenehm und gleich darauf scharf sauer. Specif. Gewicht bei + 20° ist 1,705. Sie siedet ungefähr bei + 200°. Durch Wasser und durch die Feuchtigkeit der Luft wird sie zersetzt, indem Trichloroxalsäure, Salzsäure und Kohlensäure gebildet werden. Durch Ammoniakgas wird sie zersetzt, wofern nicht das Gas im Ueberschuss vorhanden

1) L'Institut. Nr. 602. p. 246.

in Kohlen-Aci-Chloridgas ($\ddot{C} + CCl^2$) und inen krystallisirten Körper, welchen Cloez *racetamid* nennt, und welcher das Amid von Trichloroxalsäure ist, entdeckt, analysirt und rieben von Cloez. Ich füge hier nichts r darüber hinzu, weil ich weiter unten bei uchen von Malaguti ausführlicher wieder f zurückkomme.

ersucht man diese Verwandlungen nach an-n, als metaleptischen Gründen zu betrachten, eigt es sich, dass die Verbindung zusammen-tzt ist aus wasserfreier Trichloroxalsäure und n Kohlen-Aci-Chlorid, welches aber bei von Cloez gegebenen Atomzahlen unmög-das gewöhnliche sein kann. Verdoppelt man Anzahl der Atome in der von Cloez gege-n Formel zu $C^{12}Cl^{24}O^8$, so erhält man

At. $\dddot{C} + CCl^3$ (Trichloroxalsäure . . . . $= 8C + 12Cl + 6O$

At. $\ddot{C} + 3CCl^2$ (Kohlen-Aci-Trichlorid) . . $= 4C + 12Cl + 2O$

$= 12C + 24Cl + 8O$.

Dass das Kohlen-Aci-Trichlorid für sich existirt, bekannt (Jahresb. 1841, S. 506). Die Ver-dlung mit Ammoniak wird dann leicht erklär-. Bei der Bildung von 2 Atomen des Amids Trichloroxalsäure entstehen 2 Atome Wasser 2 Aequivalente Amid; aus 2 Atomen $\ddot{C}$ + Cl² und 2 Atomen Wasser werden 2 Atome $\ddot{C}$ CCl^2 und 2 Aequiv. Salzsäure gebildet, und us folgt dann, dass 1 At. von der Verbindung, $+ CCl^3) + (\ddot{C} + 3CCl^2)$, in 2 At. Amid

der Trichloroxalsäure, 2 At. Kohlen-Aci-Chlorid und 2 Aequivalente Salzsäure getheilt wird. —

Essigsaures Aethyloxyd.

Winckler [1]) gibt folgende sichere Methode an, um stets guten Essigäther zu bekommen: 81½ Th. wasserfreies essigsaures Natron, 40 Th. Alkohol von 80 Proc. und 32 Th. concentr. Schwefelsäure werden zusammen destillirt, bis 52 Theile übergegangen sind, welche in der Retorte zurückgegossen und mit dem Rückstande gut umgeschüttelt werden, um eine vollständigere Aetherbildung zu bewirken, worauf man wieder 52 Th. davon abdestillirt. Diese schüttelt man mit wenigem trocknem Kalkhydrat, giesst sie dann auf trocknes kohlensaures Kali, und rectificirt sie nach 24 Stunden bei einer Temperatur, welche + 56° nicht übersteigt. Man erhält dabei 40 Theile Aether, dessen specif. Gewicht 0,876 bei + 10° ist. Schüttelt man 2 Volumtheile von diesem Aether mit 10 V. Th. Wasser, so erhält man, nachdem sich die Flüssigkeiten wieder getrennt haben, 13 V. Th. ätherhaltiges Wasser und 7 V. Th. mit so viel Wasser verbundenen Aethers, als er auflösen kann, schwimmen oben auf.

Caprylsaures Aethyloxyd.

Fehling [2]) hat das caprylsaure Aethyloxyd untersucht. Man löst 1 Theil Säure in 1 Th. Alkohol auf, setzt ½ Th. concentrirter Schwefelsäure hinzu, wovon die Flüssigkeit sogleich trübe wird, und nach einigen Secunden scheidet sich der Aether daraus ab. Man wäscht ihn dann mit Wasser und trocknet ihn über Chlorcalcium.

Es ist farblos, dünnflüssig, riecht angenehm

---

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XI, 313.

2) Ann. d. Chem. und Pharm. LIII, 403.

und ananasähnlich, hat 0,8738 specif. Gewicht bei + 15°, siedet bei + 240°, und sein Gas hat nach Versuchen 6,40 specif. Gewicht, was zufolge der Rechnung nach einer Condensation zu 1 Vol. = 5,937 sein würde. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse stimmte mit der Formel $C^4H^{10}O + C^{16}H^{30}O^5$ überein.

Capronsaures Aethyloxyd.

Bei derselben Gelegenheit hat Fehling [1]) auch das capronsaure Aethyloxyd untersucht. Es bildet sich auf ähnliche Weise, wie das vorhergehende, aber es ist dazu erforderlich, dass man das Gemische erhitzt, ehe sich der Aether abscheidet. Es ist dem vorhergehenden ähnlich, hat einen Ananas-Geruch, der aber zugleich etwas nicht Angenehmes hat. Specif. Gewicht = 0,882 bei + 18°. Siedepunkt + 162°. Sein Gas hat 4,97 specif. Gewicht sowohl nach Versuchen als auch nach der Rechnung. Die Zusammensetzung stimmte mit der Formel $C^4H^{10}O + C^{12}H^{22}O^3$ überein.

Fehling macht die wichtige Bemerkung, dass capronsaures Aethyloxyd und wasserhaltige Caprylsäure isomerisch sind und einerlei Atomgewicht haben, beide enthalten nämlich 16C + 32H + 4O, aber während sie nach den von Kopp (S. 43) aufgestellten Ideen gleiches specif. Gewicht und gleichen Siedepunkt haben müssten, so finden bei ihnen folgende bedeutende Abweichungen statt:

	Specif. Gewicht	Siedepunkt
Capronsaures Aethyloxyd	0,882	+ 166°
Wasserhaltige Caprylsäure	0,911	238°

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIII, 407.

Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich zwischen essigsaurem Aethyloxyd und wasserhaltiger Buttersäure, welche die Formel $C^8 H^{16} O^4$ haben, und zwischen buttersaurem Aethyloxyd und Capronsäure, welche die Formel $C^{12} H^{24} O^4$ haben, wie aus der folgenden Uebersicht zu ersehen ist:

	Specif. Gewicht	Siedepunkt
Essigsaures Aethyloxyd	0,876	74°
Wasserhaltige Buttersäure	0,963	164°
Buttersaures Aethyloxyd	Unbekannt	110°
Wasserhaltige Capronsäure	0,931	202°

Wiewohl demnach die Kopp'sche Regel zwischen Verbindungen von einerlei Art, z. B. in der Klasse der Aetherarten, Stand zu halten scheint, so ist sie doch nicht anwendbar auf isomerische Körper von ungleicher Art.

Dragonsaures Aethyloxyd.

Cahours [1]) hat unter dem Namen Aether anisique dragonsaures Aethyloxyd beschrieben. Um diese Verbindung zu erhalten, bereitet man eine Lösung von Dragonsäure (Anissäure) in wasserfreiem Alkohol, so dass dieser damit bei + 50° bis 60° fast gesättigt ist, und sättigt diese Lösung mit trocknem Salzsäuregas, so dass sie in der Luft raucht. Bei allem diesem geschieht noch keine Vereinigung zur Aetherbildung mit der Dragonsäure, und diese kann durch Wasser noch unverändert wieder ausgefällt werden. Wird aber diese saure Flüssigkeit destillirt, so gehen zuerst Chloräthyl, Salzsäure und Alkohol über, und darauf folgt ein schwerer ölartiger Körper; das Destillat wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und Alkohol befreit, darauf durch eine Lö-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 492.

sung von kohlensaurem Natron von freier Dragonsäure. Nachdem es dann wieder mit Wasser gewaschen ist, wird es über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach Anis riecht und süsslich und brennend schmeckt. Sie sinkt in Wasser unter und kocht zwischen + 250° und 255°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. In verschlossenen Gefässen lässt sie sich unverändert aufbewahren, aber durch Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft wird sie sauer. Im Sieden mit Kalilauge gibt sie Alkohol und dragonsaures Kali. Ammoniak verwandelt sie langsam in einen krystallisirenden Körper, welcher schwerlich etwas anderes als das Amid der Dragonsäure sein kann.

Die Zusammensetzung dieses Aethers stimmte bei der Analyse mit der Formel $C^4H^{10}O + C^{16}H^{14}O^5$ überein.

Die Dragonsäure darin erleidet durch Salzbilder und Salpetersäure dieselben Veränderungen, wie im isolirten Zustande, und dadurch entstehen neue Aetherarten mit der dadurch verwandelten Säure.

Bromdragonsaures Aethyloxyd.

Tropft man Brom in dragonsaures Aethyloxyd, so erhitzt sich die Verbindung, es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und zuletzt erstarrt die Masse krystallinisch. Man wäscht dann mit Wasser freie Säure und den Ueberschuss von Brom aus, presst sie zwischen Löschpapier und krystallisirt sie ein Paar Mal aus Alkohol.

Das Product ist bromdragonsaures Aethyloxyd. Es krystallisirt in weissen, langen, glänzenden Nadeln, schmilzt leicht und lässt sich sublimiren.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, besonders wenn diese warm sind. Ein Ueberschuss von Brom scheint nicht darauf einzuwirken. Durch Kalihydrat wird es zersetzt in Alkohol und in bromdragonsaures Kali.

Es wird auch gebildet, wenn man Bromdragonsäure (Jahresb. 1844, S. 322) in wasserfreiem Alkohol auflöst und die Lösung mit Salzsäuregas sättigt. Es besteht aus $C^4H^{10}O + C^{16}H^{22}Br^2O^5$.

Chlordragonsaures Aethyloxyd. Tropft man dragonsaures Aethyloxyd in eine mit trocknem Chlorgas gefällte Flasche, so erleidet es dadurch eine ähnliche Veränderung, und das Product krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche $C^4H^{10}O + C^{16}H^{12}Cl^2O^5$ sind.

Dragonsalpetersaures Aethyloxyd. Leitet man Salzsäuregas in eine Auflösung von Dragonsalpetersäure in wasserfreiem Alkohol, so erhitzt sie sich, wird gelblich, indem sich Chloräthyl und Salzsäure entwickeln. Man sättigt das Liquidum bei + 60° bis + 70° mit Salzsäuregas und setzt dann Wasser hinzu, welches eine reichliche Menge von gelben Flocken ausfällt. Diese werden zuerst mit Wasser, welches ein wenig Ammoniak enthält, gewaschen, um möglicherweise mitgefällte Dragonsalpetersäure auszuziehen, und darauf mit Wasser. Der getrocknete Rückstand wird aus Alkohol krystallisirt. Das Product ist dragonsalpetersaures Aethyloxyd, welches durch 2 oder 3 Umkrystallisirungen rein erhalten wird. Es krystallisirt in grossen, glänzenden Tafeln, schmilzt zwischen + 98° und 100°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem und leicht löslich in warmem Alkohol. Durch Kalilauge wird es auf gewöhnliche Weise sehr rasch zersetzt. Es löst sich in Schwefelsäure, in der

Värme mehr als in der Kälte, und schiesst dar- ns beim Erkalten wieder an. Der Rest wird urch Wasser abgeschieden. Brom wirkt nicht arauf. Es besteht aus $C^4H^{10}O + C^{16}H^{12}O^4N$.

Löst man dragonsaures Aethyloxyd in concen- irter rauchender Salpetersäure zu ungefähr glei- en Gewichtstheilen auf, so erwärmt sich das emenge, und Wasser fällt dann dragonsalpeter- ures Aethyloxyd aus. Hier wird die Dragon- lpetersäure direct aus der Dragonsäure gebildet, ine dass die Salpetersäure auf das Aethyloxyd nwirkt.

Adipinsaures Aethyloxyd.

Malaguti [1]) hat adipinsaures Aethyloxyd berei- t, indem er die Lösung von Adipinsäure in wasser- eiem Alkohol mit Salzsäuregas sättigte und dann n Aether mit Wasser ausfällte. Es ist ein öläbn- hes, gelbliches Liquidum, welches nach Aepfeln icht und bitter und beissend schmeckt. Specif. wicht + 1,001 bei + 20°,5. Siedepunkt 230°. Es wird leicht durch Alkali zersetzt, in- m Alkohol gebildet wird. Durch Chlor verändert sich unter Entwickelung von Salzsäuregas, bei es so zähe wie Terpenthin wird. Es wurde alysirt und zusammengesetzt gefunden aus $H^{10}O + C^6H^8O^3$.

Lecanorsaures Aethyloxyd.

Schunck [2]) hat das lecanorsaure Aethyloxyd eeren's Pseuderythin) genauer untersucht. Es d erhalten, wenn man die Lecanorsäure in Al- iol auflöst, den grössten Theil des Alkohols eder abdestillirt und den Rückstand eintrock-. Der Aether löst sich in siedendem Wasser

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 85.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 265.

und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. Di
Mutterlauge gibt zuerst noch ein wenig mehr da
von und darauf Orcin, gebildet durch die Ver
wandlung eines Theils der angewandten Leca
norsäure.

Die Krystalle des Aethers sind gewöhnlich ge
färbt. Um sie farblos zu bekommen, kocht ma
sie mit weniger Wasser, als worin sie sich au
lösen. Der ungelöste Theil schmilzt und hält da
Färbende zurück, so dass das, was aus der Lö
sung beim Erkalten anschiesst, gewöhnlich far
los ist. Der gefärbte geschmolzene Theil wi
in mehr siedendem Wasser aufgelöst und die Lö
sung mit Thierkohle behandelt, wodurch er eben
falls farblos erhalten wird.

Das lekanorsaure Aethyloxyd krystallisirt en
weder in kleinen Blättern oder in feinen Nadel
und hat keinen Geschmack, bewirkt aber e
Brennen auf der Zunge, wenn man es kaut. E
schmilzt beim Erhitzen und kann dann bei vo
sichtiger Erhitzung sublimirt werden. In offen
Luft verbrennt es ohne Rückstand. Es löst sic
in 16 Th. siedenden Wassers, die Lösung wi
während des Erkaltens trübe aber wieder kla
wenn die Krystallisation stattgefunden hat. In Al
kohol und Aether ist es auflöslicher und die Lö
sungen sind neutral. Es löst sich leicht in con
centrirter Schwefelsäure und wird daraus durch
Wasser unverändert wieder ausgefällt. In der
Wärme zersetzen sie sich einander. Von kalter
Salpetersäure wird es nicht aufgelöst, in der
Wärme entwickelt sich Stickoxydgas, indem Oxal
säure gebildet wird. Es ist unlöslich in Essig
säure.

Das lecanorsaure Aethyloxyd scheint den Ae-
arten anzugehören, in welchen das Aethyloxyd
it ein Paarling wird, gleich wie dies der Fall
nit spirsaurem Aethyloxyd und Methyloxyd,
er löst es sich leicht in Alkali und fällt aus
ichem essigsauren Bleioxyd eine Verbindung
Bleioxyd. Auf dieses Verhalten gewisser
raler Aetherarten scheint Schunck nicht
e Aufmerksamkeit gerichtet zu haben, und
r hat er auch nicht die Verbindungen her-
ubringen gesucht, welche durch Sättigen des
ali's mit dem Aether und nachheriges Verdun-
der Lösung im luftleeren Raume erhalten
len können, so wie auch nicht die Verbin-
gen mit Erden und Metalloxyden, die mit ei-
solchen Salze ausgefällt werden können. Er
nur gezeigt, dass sich der Aether reichlich
austischem Kali auflöst und dass diese Lösung
Sieden verträgt. Durch anhaltendes Sieden
überschüssigem Kali gab er eine unbedeutende
ntität wieder hergestellten Alkohol. Aber
dem Sättigen des Alkali's mit Schwefelsäure
Verdunsten fand sich Orcin in dem Rück-
de. Eine Lösung des Aethers in Ammoniak
t beim Verdunsten den Aether in glänzenden
stallen ab. Lässt man aber die Lösung lange
mit der Luft in Berührung stehen, so färbt
sich roth, in Folge der Bildung von Orcin
der dadurch entstehenden Farben-Reaction.
Barytwasser wird er aufgelöst und wird die
ung lange Zeit gekocht, so beginnt kohlen-
er Baryt sich auszuscheiden und Orcin gebil-
zu werden. Die Lösung des Aethers in sie-
dem Wasser gibt keinen Niederschlag mit Blei-

zucker, Quecksilberchlorid oder schwefelsauren Kupferoxyd, aber eine sehr reichliche Fällung mit Bleiessig, woraus Schwefelwasserstoff den Aether unverändert wieder abscheidet. Mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak wird ein Niederschlag erhalten, der sich im Sieden zu Silber reducirt. Selbst Goldchlorid wird im Sieden reducirt. Die Verbindung des Aethers mit Alkali reducirt Gold augenblicklich, aber sie wirkt nicht auf Platinchlorid. Der Aether wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,515	22	60,873
Wasserstoff	6,170	26	5,976
Sauerstoff	33,315	9	33,151

$= C^4H^{10}O + C^{18}H^{16}O^8$.

Verwandlungen der Aetherarten durch Chlor.

Malaguti[1]) hat eine sehr verdienstvolle Arbeit über die Verwandlungen ausgeführt, welche verschiedene Producte von Aetherarten mit Chlor durch Einwirkung von Reagentien erleiden. Arbeiten wie diese enthalten den Samen zu klareren Ansichten über die organische Zusammensetzungsart, dadurch, dass sie diese bis zur Grenze zwischen der organischen und rein unorganischen Zusammensetzung zurückführen, wodurch die Uebereinstimmung zwischen beiden leichter eingesehen wird, und es kann nicht fehlen, dass sie den Nebelschleier immer mehr durchdringen, womit die Metalepsie und Typen-Theorie die organische Zusammensetzungsart eingehüllt haben. Der beste Beweis dafür wird daraus entnommen, dass

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 497. — Ausführlich in Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 5.

Malaguti, welcher einer der wärmsten Anhän-
er der Metalepsie ist, hierbei über viele Fragen
e Augen geöffnet worden sind, und dass er
ine Ansichten geändert hat.

Der erste von den Körpern, womit sich seine
ntersuchungen beschäftigen, war der Chloräther
ther perchloré), $C^4Cl^{10}O$, ein Körper, welchen
e Metalepsie für ein Aethyloxyd erklärt hat,
orin der Wasserstoff völlig gegen Chlor aus-
wechselt sei, und welcher sich mit Säuren
zusammengesetzten Aetherarten vereinige.
alaguti erklärt in Folge seiner neuen Ver-
che, dass er kein Aether sei, sondern ein Kör-
r von ganz anderer Natur, von dem nicht an-
nommen werden könne, dass er zusammenge-
tzte Aetherarten bilde.

Dieser Körper wurde von Regnault (Jahresb.
41, S. 464) entdeckt und beschrieben. Mala-
ti führt an, dass es bei der Bereitung selten
ücke, ihn allein zu bekommen, sondern dass
am häufigsten mehr oder weniger mit Oxal-
lorid, $\text{€}Cl^3$, gemengt erhalten werde, und dass
h nicht die Bedingungen bestimmen liessen,
ter denen man am meisten davon erhalte. Am
chersten glückt jedoch seine Bereitung zu einer
lteren Jahreszeit, wenn man zugleich ein fort-
uerndes directes Sonnenlicht anwenden kann.
glückte ihm nicht zu bestimmen, wozu der
uerstoff verwandelt wird, wenn sich der ganze
halt an Aether in Oxalchlorid verwandelt. Dies
eibt noch zu erforschen übrig. Es zeigte sich,
ss er oft eben so viel $C^4Cl^{10}O$ bekam, wenn
s Chlorgas nicht völlig trocken war, als wenn
s getrocknet angewandt wurde, so dass ein Was-

sergehalt in dem Chlorgase nicht das ist, was di Bildung von Oxalchlorid bestimmt.

Der Ether perchloré, $C^4Cl^{10}O$, dessen er si zu seinen Versuchen bediente, hatte 1,900 specif. Gewicht bei + 14°,5. Er krystallisirte in regel mässigen Octaëdern, schmolz bei + 69°, kocht gegen + 300°, und wurde dabei in 56,75 Th. Oxalchlorid und in 43,25 Th. von einem öligen Liquidum zersetzt, welches letztere überdestillirt, und welchem er den Namen *Aldehyde chloré* gegeben hat, weil seine Zusammensetzung so beschaffen ist, als wäre der Wasserstoffgehalt in dem Aldehyd zu gleichen Aequivalenten gegen Chlor ausgewechselt worden. Aber er bemerkt zugleich, dass die Aehnlichkeit nur in dem Namen und in der relativen Anzahl von Atomen bestehe, dass aber die Eigenschaften keine Gemeinschaft mit denen des Aldehyds hätten, und dass er also auf keine Weise als diesem analog betrachtet werden könnte. La force des choses, wie man in Frankreich zu sagen pflegt, zwangen ihn hierbei, die Fahne der Metalepsie zu übergeben.

Aldehyde chloré. Dieser Name kann mit Chloraldehyd übersetzt werden, aber er ist irreführend.

Oxal-Aci-Bichlorid. Um das Chloraldehyd zu bekommen, braucht man nicht die völlige Ausbildung des Ethers perchloré abzuwarten, sondern nachdem das Oxalchlorid sich abzusetzen angefangen hat, unterwirft man das Liquidum, worin es sich gebildet hat, einer sehr langsamen Destillation. In der Vorlage condensirt sich ein rauchendes Liquidum von erstickendem Geruch, welches ein wenig Oxalchlorid enthält, so dass es mehrere Male rectificirt werden muss, um es von diesem zu befreien,

indem es flüchtiger als das Chloraldehyd ist. Die Probe seiner Reinheit besteht darin, dass es sich klar in Wasser auflöst, ohne dass dieses von abgeschiedenem Oxalchlorid getrübt wird.

Das Chloraldehyd ist farblos, klar und rauchend. Sein Geruch ist unerträglich. Auf der Zunge bringt es zuerst ein Gefühl von Trockenheit hervor, darauf von Verbrennung, indem die Stelle der Zunge weiss wird, wie von einer flüchtigen fetten Säure. Sein specif. Gewicht ist 1,603 bis + 18°. Siedepunkt = + 118°. Sein Gas hat nach Versuchen 6,32 specif. Gewicht. Auf trocknes Lackmuspapier ist es ohne Wirkung, aber ein feuchtes wird dadurch geröthet.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0, H = 12,5):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	12,98	2	13,21
Chlor	77,91	4	77,97
Sauerstoff	9,11	1	8,82

Wir werden jedoch sehen, dass sein Atom die Grundstoffe zu einer multiplen Anzahl enthält. Die Verdoppelung zu $C^4Cl^8O^2$ veranlasste den Namen Chloraldehyd, weil der Aldehyd $C^4H^8O^2$ ist. Wird danach das specif. Gewicht berechnet, in der Voraussetzung einer Condensation zu 1 Volumen, so erhält man 6,274. Natürlicherweise muss es aus einem Oxyd und einem Chlorid von Kohlenstoff zusammengesetzt sein. Es kann nun sein entweder $\text{C}Cl^4 + \dot{\text{C}}$, d. h. ein höheres Oxalchlorid, verbunden mit dem Oxaloxyd, welches im Oxamid mit Amid verbunden ist, oder auch, wenn die in der Analyse aufgestellte Anzahl von Atomen verdreifacht wird, $2\text{C}Cl^5 + \ddot{\text{C}}$,

d. h. eine Verbindung von 2 Atomen Oxalchlorid mit 1 Atom Oxalsäure, oder eine Verbindung von 1 Atom Trichloroxalsäure mit noch 1 Atom Oxalchlorid, und es kann *Oxal-Aci-Bichlorid* genannt werden. Diese letztere Ansicht, wie einfach sie auch sein mag, stimmt jedoch nicht eben so gut mit dem Condensations-Verhältnisse in dem Gase überein, worauf jedoch nicht gar zu grosser Werth gelegt werden darf, indem man jetzt weiss, dass diese zusammengesetzten Gase oft in zwei ungleichen Condensations-Verhältnissen erhalten werden, und das Resultat des Versuchs einem Gemenge von beiden entsprechen kann. Dies ist hier um so viel bemerkenswerther, als das Oxalchlorid der erste Körper war, bei dem sich dieses doppelte Condensations-Verhältniss zeigte, und es die Eigenschaft besitzt, dass es, wenn sein Gas durch ein glühendes Rohr geleitet wird, nur die Hälfte von seinem ersten Condensationsgrade annimmt, d. h. nur die Hälfte von seinem ursprünglichen specif. Gewicht. Sind 2 Vol. Oxalchlorid und 1 Vol. Oxalsäure von 3 zu 2 Vol. condensirt, so ist das specif. Gewicht des Gases 7,09, anstatt 6,32. Hiermit mag es sich im Uebrigen verhalten, wie es will, so ist es doch klar, dass die Verbindung aus einer Verbindung des Radicals von der Oxalsäure mit Chlor und einer ähnlichen mit Sauerstoff bestehen muss.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 757, an, dass Leblanc aus essigsaurem Aethyloxyd durch Chlor einen Körper von völlig derselben procentischen Zusammensetzung erhalten hat und dessen Zusammensetzung $\ddot{C} + 2CCl^3$ zu sein schien, aber

dass er andere Eigenschaften besitzt, z. B. ein specif. Gewicht von 1,79 bei + 25° und einen Siedepunkt von + 245°. Wir kommen weiter unten darauf wieder zurück, und werden dann sehen, dass wenn man Leblanc's Verbindung durch ein glühendes Rohr treibt, sie in jene übergeht.

Wird das Chloraldehyd mit Wasser übergossen, so löst es sich langsam darin auf, indem es sich dabei in eine Lösung von Trichloroxalsäure (Acide chloracétique) und von Salzsäure verwandelt. Nach der ersteren Formel $= \mathrm{CCl^4} + \ddot{\mathrm{C}}$ wird 1 Atom Wasser zersetzt, welches Salzsäure mit 1 Aequivalent Chlor bildet, während das Sauerstoff-Atom mit dem $\ddot{\mathrm{C}}$ zu $\dddot{\mathrm{C}}$ zusammentritt. Man erhält 1 Aequivalent HCl und 1 Atom $\mathrm{CCl^3}\dddot{\mathrm{C}}$. Nach der letzteren bringen 2 Atome von der Verbindung, $\mathrm{CCl^3} + \ddot{\mathrm{C}}$, mit 6 At. Wasser 3 At. $\mathrm{CCl^3} + \dddot{\mathrm{C}}$ und 6 Aequivalente HCl hervor. In Betreff der Trichloroxalsäure, die sich dabei bildet, so haben Malaguti's zahlreiche Versuche, deren Aufführung ich für überflüssig halte, die wirkliche Bildung und Zusammensetzungsart derselben ausser allen Zweifel gesetzt.

Trichloroxalsaures Aethyloxyd.

Wird Chloraldehyd in Alkohol aufgelöst, so geschieht dies mit starker Erhitzung und bis zum Sieden, wenn wenig Alkohol hinzugesetzt wird, aber mit wenig Wärme-Entwickelung, wenn die Lösung in einer grösseren Menge von Alkohol geschieht, besonders wenn man diesen abgekühlt erhält. Aus der Lösung scheidet Wasser trichloroxalsaures Aethyloxyd ab, welches seine gewöhnlichen Eigenschaften hatte, und dessen Zusam-

mensetzung mit $C^4H^{10}O + \ddot{C}\bar{C}Cl^3$ übereinstimmend gefunden wurde.

Kommt Chloraldehyd mit Ammoniak in Verbindung, mag dies gasförmig sein oder sich in concentrirter Lösung befinden, so krystallisirt es sogleich. Beim Behandeln der festen Masse mit Aether bleibt Salmiak zurück, und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen schuppig angeschossenen Körper, welcher aus siedendem Wasser in rectangulären Tafeln anschiesst. Dieser Körper ist das Amid von der Trichloroxalsäure, oder *Trichloroxamid*, $NH^2 + \ddot{C}\bar{C}Cl^3$, worüber weiter unten ein Mehreres.

Wenn sich der sogenannte Ether perchloré, $C^4Cl^{10}O$, bei der Destillation in 56,75 Oxalchlorid und in 43,25 Chloraldehyd theilt, so enthalten beide Producte eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff-Atomen. 3 Atome $C^4Cl^{10}O$ theilen sich in 3 Atome $\bar{C}Cl^3$ und in 1 Atom $2\bar{C}Cl^3 + \ddot{C}$.

Ist das Chloraldehyd dann $2\bar{C}Cl^3 + \ddot{C}$, so ist dieses in dem Ether perchloré mit 3 Atomen Oxalchlorid verbunden, und der Ether perchloré ist $\ddot{C} + 5\bar{C}Cl^3$, welche bei der Destillation auf diese Weise geschieden wurden. Diese Zusammensetzungs-Ansicht habe ich schon im Jahresberichte 1841, S. 503, dafür gegeben. In meinem Lehrbuche der Chemie, 5. Aufl. Th. I. S. 634, habe ich ihn *Oxal-Aci-Quinquechlorid* genannt.

Er wird durch Chlor nicht weiter angegriffen, selbst nicht unter dem Einflusse des Sonnenlichts bei + 100°. Kalium explodirt damit gewaltsam bei einer Temperatur, welche sich +300° nähert.

Er löst sich nicht in Schwefelsäure, aber bei + 240° fangen Chloraldehyd und Oxalchlorid an abzudestilliren. Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf. Ammoniak ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol ebenfalls ohne Wirkung darauf. Eine Lösung von Kali in Alkohol wirkt auch nicht sehr bemerkbar darauf ein, man kann dabei zwar die Bildung von ein wenig Chlorkalium und Formylsuperchlorid entdecken, aber der grösste Theil bleibt unzersetzt.

Schwefelkalium dagegen wirkt zersetzend darauf ein, indem sich Chlorkalium bildet, Schwefel abgeschieden wird, und eine andere Verbindung des Kohlenstoffs mit Chlor und mit Sauerstoff entsteht. Diese Verbindung nennt Malaguti *Chloroxethose*, aus dem Grunde, weil er Kohlensuperchlorid *Chlorethose* neunt, und weil die neue Verbindung eine Zusammensetzung hat, welche als ein Kohlensuperchlorid betrachtet werden kann, worin ein Theil des Chlors durch Sauerstoff ersetzt ist. Chloroxethose. Oxal-Oxychlorür.

50 Theil Schwefelkalium, $\acute{K}$, 16 Th. Oxal-Aci-Quinquechlorid und 200 Th. 95 procentigen Alkohols werden vermischt und allmälig bis zum Sieden erhitzt, wobei Chlorkalium gebildet wird. Nachdem sich alles aufgelöst hat, lässt man die Lösung erkalten und vermischt sie mit Wasser, wodurch der neue Körper ausgefällt wird, aber noch gemengt mit einem unzersetzten Theil Oxal-Aci-Quinquechlorid. Man behandelt ihn daher noch ein Mal mit halb soviel Alkohol und Schwefelkalium. Die dann mit Wasser ausgefällte Verbindung enthält Schwefel und einen ölartigen

Körper mit dem Geruch nach Knoblauchöl. Durch Schütteln mit Kalilauge wird der Schwefel aufgelöst, und durch Sieden mit Salpetersäure wird das Oel zerstört. Dann wird das Product gewaschen und ein Paar Mal umkrystallisirt.

Es ist farblos, flüssig, riecht nach Spiraea Ulmaria, schmeckt süsslich, hat 1,654 specif. Gewicht bei + 21°. Kocht bei + 210°, aber der in der Retorte zurückbleibende Theil färbt sich etwas, und zuletzt bleibt ein wenig Kohle zurück. Das Destillat ist jedoch nach dem Waschen rein. Es ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, und es muss unter Wasser aufbewahrt werden, indem es sich in der Luft oxydirt, sauer und rauchend wird. Es wird nicht von Säuren oder Alkalien angegriffen, ausgenommen höchst concentrirte Salpetersäure, welche dadurch zersetzt wird. Malaguti gibt an, dass sich dabei Kohlensäure bildet.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,28	8	17,36
Chlor	76,90	12	76,84
Sauerstoff	5,82	2	5,80

$= \ddot{C} + 3CCl^2$. Es ist also eine Verbindung von 1 At. Oxalchlorid mit 3 At. von den damit proportionalen Oxalbichlorür, ein *Oxal-Oxychlorür*.

Wird das Oxal-Oxychlorür im Sonnenlicht der Einwirkung von trocknem Chlorgas ausgesetzt, so absorbirt es allmälig Chlor und krystallisirt. Nach einigen Tagen ist es dann völlig in Oxal-Aci-Quinquechlorid verwandelt. 3 At. $\ddot{C} + 3CCl^2$ nehmen 12 Aequivalente Chlor auf und verwan-

deln sich damit in 2 Atome $\ddot{\bar{C}}$ + $5\bar{C}Cl^3$. Von 3 Atomen $\dot{\bar{C}}$ entstehen 2 Atome $\ddot{\bar{C}}$ und 1 Atom $\bar{C}$ vereinigt sich mit 3 Aequivalenten Chlor zu $\bar{C}Cl^3$, während die 9 Atome $\bar{C}\bar{C}^2$ mit 9 Aequivalenten Chlor 9 Atome $\bar{C}Cl^3$ bilden.

Setzt man dagegen das Oxal-Oxychlorür unter einer dünnen Schicht Wasser der Einwirkung von Chlorgas im Sonnenschein aus, so bildet sich Trichloroxalsäure, welche von dem Wasser aufgelöst wird, während ein anderer Theil in Oxal-Aci-Quinquechlorid übergeht, von dem sich dabei auch ein Theil auf Kosten des Wassers in dieselbe Säure zersetzt, indem sich Oxalchlorid abscheidet.

Oxalchlorid mit Oxalbromid.

Malaguti hat bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass wenn man Kohlenchlorid (welches wahrscheinlich richtiger als Oxalchlorür = $\bar{C}Cl^2$ zu betrachten ist, weil es gewöhnlich aus Oxalchlorid erhalten wird) mit Brom vermischt und dem Sonnenlichte aussetzt, die Masse allmälig krystallisirt, und ein Körper erhalten wird, welcher alle Eigenschaften und auch die Krystallform des Oxalchlorids besitzt. Er hat 2,3 specif. Gewicht bei + 21°, lässt sich bei + 100° unverändert verflüchtigen, zersetzt sich aber, wenn man ihn rasch erhitzt, in freies Brom und in Oxalchlorür. Dieselbe Zersetzung geschieht durch Schwefelkalium, welches Bromkalium und Oxalchlorür bildet. Er besteht aus $2\bar{C}Cl^3 + \bar{C}Br^3$, und verliert bei jenen Zersetzungen das Brom, während sich das Radical in dem Oxalbromid mit dem Oxalchlorid zu Oxalchlorür vereinigt.

Eine ganz ähnliche Verwandlung erleidet das

Oxal-Oxychlorür auch durch Brom im Sonnenlichte. Es verwandelt sich in Oxal-Aci-Quinquechlorid, aber auf die Weise, dass 3 Atome Oxychlorür 12 Aequivalente Brom aufnehmen und 2 Atome Oxal-Aci-Quinquechlorür bilden, worin 4 Atome CCl^5 durch 4 At. CBr^3 ersetzt sind. Seine Formel dürfte mit $\ddot{C} + 3CCl^3 + CBr^3$ gegeben werden können. Dieser Körper hat dieselbe Eigenschaft wie die zunächst vorhergehenden, dass er nämlich Brom verliert und zu Oxal-Oxychlorür zurückkehrt, wenn man ihn zu destilliren versucht. Geleitet von diesen Betrachtungen sieht Malaguti das, was er Chloroxethose genannt, für ein Radical an, welches sich mit Chlor und Brom vereinigen kann, er verändert daher den Namen Ether perchloré in *Chlorüre de Chloroxethose*, und nennt die Bromverbindung *Bromüre de Chloroxethose*.

Chlorkohlensäure-Aether und dessen Verwandlungen.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1845, S. 545, zweier von Cahours hervorgebrachten Producte aus kohlensaurem Aethyloxyd durch Chlor, das eine, gebildet unter Beihülfe von Sonnenlicht, in welchem aller Wasserstoff des Aethyloxyds gegen Chlor ausgewechselt ist, so dass von $C^4H^{10}O + \ddot{C}$ übrig blieb $C^4Cl^{10}O + \ddot{C}$, was daher den Namen Ether chlorocarbonique bekam. Die rationelle Zusammensetzung dieses Kohlenoxychlorids kann natürlicher Weise nicht so beschaffen sein, wie diese Formel angibt, sondern sie lässt sich wahrscheinlicher durch $\ddot{C}CCl^3 + CCl^2$ repräsentiren, d. h. durch 1 At. wasserfreier Trichloroxalsäure und 1 At. Kohlensuperchlorid. Malaguti hat über die Verwandlungen dieses Körpers Versuche

ngestellt. Der von ihm angewandte Chlorkohlensäure-Aether war fest, schmolz zwischen + 86° und + 88° und erstarrte zwischen + 65° und + 63°.

Er hat folgende Verwandlungen desselben studirt:

1) Durch *Alkohol*. Er löst sich in Alkohol mit schwacher Temperatur-Erhöhung auf, der Alkohol wird sauer und rauchend. Wasser scheidet dann daraus einen ölähnlichen Körper ab, der gewürzhaft riecht und süsslich, erwärmend und hintennach bitter schmeckt. Er ist ein Gemenge von mehreren ölförmigen Körpern. Die Körper, woraus er gemengt ist, sind nach Malaguti trichloroxalsaures Aethyloxyd, wieder hergestelltes kohlensaures Aethyloxyd und Chlorkohlensäure-Aether, welcher nicht zersetzt worden ist, und welcher in jenen Aetherarten aufgelöst bleibt. Die Erklärung der Verwandlung ist einfach. Von 1 At. Trichloroxalsäure, 1 At. Kohlensuperchlorid und 2 At. Alkohol zu $C^4H^{12}O^2$ angenommen, entstehen 2 At. Aethyloxyd und 2 At. Wasser, welches letztere im CCl^2 das Chlor gegen Sauerstoff auswechselt und 1 At. Kohlensäure und 2 Aequivalente Salzsäure bildet, worauf sich 1 At. Aethyloxyd mit der Kohlensäure und das andere Atom mit der Trichloroxalsäure vereinigt. Ammoniak lässt das wieder hergestellte kohlensaure Aethyloxyd unaufgelöst, und aus der davon abgegossenen Lösung fällt bald nachher Formylsuperchlorid nieder, in Folge der Zersetzung der Trichloroxalsäure durch das überschüssige Alkali. Wird dagegen das Oel mit Ammoniakgas behandelt, so gibt es, ausser anderen Producten, einen krystallisirenden Körper, welcher weiter unten

unter dem Namen Chlorcarbamid angeführt werden soll, und welcher ein Product der Zersetzung des Chlorkohlensäure-Aethers durch Ammoniakgas ist.

2) Durch *Kalihydrat.* Cahours hatte angegeben, dass sich durch Einwirkung von Kali ein Salz von einer chlorhaltigen Säure bilde. Malaguti hat dieses Salz nicht gefunden. Entweder hat Cahours Kalihydrat im Ueberschuss angewandt oder dieses nicht in hinreichender Menge, um alles zu zersetzen. 1 At. $C^5 Cl^{10} O^3$ wird durch 9 At. Kali in 5 At. kohlensaures Kali, 1 Atom ameisensaures Kali und 5 Atome Chlorkalium verwandelt.

Chlorcarbamid.

3) Durch *Ammoniakgas.* Der Chlorkohlensäure-Aether absorbirt Ammoniakgas bei gewöhnlicher Lufttemperatur mit einer Entwickelung von Wärme, dass er dadurch erweicht. Wird die Temperatur dann gelinde erhöht, so entsteht eine stärkere Einwirkung, die Masse erhitzt sich, stösst einen dicken Rauch aus und erstarrt. Dabei entwickelt sich keine Spur von Wasser, aber die Masse färbt sich schwach braun. Man befreit sie durch Pressen zwischen Löschpapier von einer öläbnlichen Einmengung, wobei sie schuppige Krystalle zurücklässt, welche mit Aether behandelt werden, so lange dieser noch etwas davon auflöst. Der Aether lässt Salmiak ungelöst zurück, braun gefärbt durch ein wenig Paracyan, welches eine zufällige Einmengung zu sein scheint, entstanden durch die Einwirkung der Hitze.

Die Lösung in Aether ist gelb und setzt, wenn man sie freiwillig verdunsten lässt, eine voluminöse, leichte, blättrige, fette Masse ab, welche

eine gelbe Farbe hat und bitter schmeckt. Durch Pressen zwischen Löschpapier wird ein ölartiger Körper daraus entfernt. Die ausgepresste Masse wird in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und siedend filtrirt, wo dann beim Erkalten weisse, farrnkrautähnlich zusammengewachsene Blätter daraus anschiessen. Sie sind jedoch noch nicht rein, sondern sie haben einen bitteren Geschmack, welcher einem eingemengten Ammoniumoxydsalz von einer chlorhaltigen Säure angehört, welches weiter unten angeführt werden soll, und wovon es durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt werden muss, wodurch jedoch viel verloren geht und die Ausbeute an reinem Product sehr vermindert wird. Dieser Körper ist das von Cahours entdeckte *Chlorcarbetamid*. Wir wollen es *Chlorcarbamid* nennen.

Es hat einen süssen Geschmack, schmilzt zwischen + 138° und 140°, wird bei + 220° braun und kommt bei + 260° ins Sieden. Beim raschen Erhitzen sublimirt es sich in irisirenden und spiegelnden Blättern. Mit kaltem Kalihydrat entwickelt es kein Ammoniak, aber dies findet statt, wenn man es damit kocht. Im Uebrigen zeigt es alle Eigenschaften, nach denen es in die Klasse der Amide gehört.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	15,41	10	15,79
Wasserstoff	1,65	12	1,57
Stickstoff	10,82	6	11,05
Chlor	64,97	14	65,24
Sauerstoff	6,15	3	6,35

Seine Bildung aus Chlorkohlensäure-Aether und Ammoniak würde leicht zu erklären sein, wenn dabei ausser Salmiak auch Wasser, aber nichts anderes entstände, denn von 2 At. Chlorkohlensäure-Aether $= C^{10}Cl^{20}O^{6}$ sind 6 At. Chlor und 3 At. Sauerstoff ausgetreten und ersetzt durch 3 Aequivalente NH^{2}, d. h. 3 Aequivalente Ammoniak, welche mit dem verschwundenen Sauerstoff 3 At. Wasser und 3 Aequivalente Amid gebildet haben. Aber da ölartige Producte, und kein Wasser, gebildet wurden, so ist es klar, dass diese Verwandlung verwickelter ist. Es glückte Malaguti dieses Mal nicht, die Nebenproducte auf eine genügende Weise zu erforschen; aber es zeigte sich, dass sie auch ein Ammoniaksalz von einer chlorhaltigen Säure enthielten.

Versucht man, nach anderen, als nach metaleptischen Gründen sich eine Vorstellung von der rationellen Zusammensetzung dieses Körpers zu machen, mit Beachtung, dass er Stickstoff als Amid enthält, und dass in den Amiden von Säuren, zu welchen, wie wir sehen werden, diese gehört, das Amid der Säure auf jedes Aequivalent Amid 1 At. Sauerstoff weniger enthält als die Säure, so ist es klar, dass die Säure, aus welcher dieses Amid gebildet wird, wenn anders ihre Natur anderen ähnlichen analog ist, nicht mehr als 2 At. Sauerstoff enthalten kann, und da hier kein anderes reimbares Radical für die Säure als Kohlenstoff vorhanden ist, so dürfte man wohl Grund haben, auf 3 At. Amid von der Kohlensäure zu vermuthen, welches schon früher als Bestandtheil von Dumas' Urethan bekannt gewesen ist, wiewohl wir es noch nicht in isolirter

Gestalt kennen, was aber wohl einmal stattfinden wird. Werden dann 3 At. $NH^2\dot{C}$ von den übrigen Bestandtheilen abgezogen, so bleiben 7 At. $\dot{C}Cl$ übrig. Darin liegt der Grund zu dem Namen Chlorocarbamid. Will man dann die Probabilitäts-Theorie noch weiter ausdehnen, so kann man eine Verbindung von $2NH^2\dot{C} + 2CCl^2$ mit 1 At. $NH^2\dot{C} + 3CCl$ annehmen.

Chlorcarbamidsäure.

Einen Grund für eine solche Annahme gibt der folgende Versuch von Malaguti. Das Chlorcarbamid löst sich allmälig in kaustischem Ammoniak auf, worauf mehrere Tage hingehen. Wird dann die erhaltene Lösung im luftleeren Raume verdunstet, so lässt sie ein Ammoniumoxydsalz zurück, welches in weissen, fettig anzufühlenden Schuppen anschiesst, die bitter schmecken und zwischen + 35° und + 37° schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei dieser Veränderung hat das Chlorcarbamid einen Gewichtszuschuss von 6 At. Wasser erhalten, ganz so, wie wenn alle 3 Atome Carbamid in kohlensaures Ammoniumoxyd verwandelt worden wären, was aber, wie wir sehen werden, nicht der Fall ist.

Dieses Salz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	13,49	10	13,85
Wasserstoff	2,88	24	2,84
Stickstoff	9,72	6	9,68
Chlor	56,82	14	57,11
Sauerstoff	17,09	9	16,54

Wird 1 At. von diesem Salz in Alkohol auf-

gelöst und die Lösung mit Platinchlorid vermischt, so scheidet sich Platinsalmiak ab, der aber nur 2 At. Ammoniumoxyd entspricht. Das dritte At. bleibt in der Flüssigkeit, verbunden mit dem Rest von der Säure, wie dies im Allgemeinen bei Aminsäuren der Fall ist. Barythydrat entwickelt Ammoniak aus dem Salze und bringt ein aminsaures Salz hervor, welches sich in der Flüssigkeit auflöst, woraus das freigewordene Ammoniak in der Wärme verdunstet werden kann. Wird die Lösung des Salzes mit einem Ueberschuss von dem Hydrat gekocht, so verwandelt sich das zurückgebliebene Amid in Ammoniak, was entwickelt wird. Es ist also klar, dass sich in dieser neuen Aminsäure nur 2 Atome Amid in Ammoniumoxydsalz verwandelt haben, und dass jedes Atom davon 1 At. Krystallwassar weggenommen, aber das dritte Atom sich erhalten hat. Wenden wir dann dieselbe Probabilitäts-Theorie für die Salze dieser Säure an, wie für das Amid, so erhalten wir die Formel $(NH^2\dot{C} + 3CCl^2) + 2(\dot{N}H^4\dot{C} + 2CCl^2 + \dot{H})$. Diese Säure kann *Chlorcarbaminsäure* genannt werden. Malaguti nennt sie *Chlorcarbethamidsäure*. Er fand dieses Amid-Atom so wesentlich für die Existenz der Säure, dass, so bald das Amid darin in Ammoniak verwandelt wird, sich auch der Zusammenhang zwischen den übrigen Bestandtheilen der Säure aufhebt, so dass sich diese nach anderen Verhältnissen vereinigen. Es glückte ihm auch nicht, die Chlorcarbaminsäure in wasserhaltiger Form darzustellen, worüber jedoch keine Versuche angegeben werden. Es ist zu wünschen,

Base weitere Versuche angestellt und dass die Salze dieser Säure mit anderen Basen studirt werden mögen.

4) Durch *flüssiges Ammoniak.* Wird der Chlorkohlensäure-Aether in kaustisches Ammoniak getropft, so zischt jeder Tropfen, wie eingetauchtes glühendes Eisen, so dass die Flüssigkeit bald ins Sieden kommen würde, wenn man viel davon auf ein Mal hinzusetzen wollte. Das Ganze verwandelt sich in ein krystallisirtes Magma. Der krystallisirte Theil gibt nach dem Auspressen und Auflösen in Aether, Chlorcarbamid. Was der Aether nicht auflöst, ist ein Gemenge von Salmiak, kohlensaurem und ameisensaurem Ammoniumoxyd, und einen braunen riechenden Körper.

In der Ammoniak-Flüssigkeit sind, ausser Salmiak und kohlensaurem Ammoniak, Ammoniaksalze von chlorhaltigen Säuren aufgelöst, welche nach dem Austrocknen der Masse mit Aether ausgezogen werden können. Eins von diesen ist chlorcarbaminsaures Ammoniumoxyd.

5) Durch *trockne Destillation.* Wird geschmolzener Chlorkohlensäure-Aether in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt, so wird er partiell zersetzt, indem er Kohlensäuregas, Chloraldehyd ($\ddot{\mathrm{C}} + 2\mathrm{CCl}^3$) und Oxalchlorid gibt, gemengt mit unzersetztem Chlorkohlensäure-Aether.

Chloroxaläther.

Im Jahresberichte 1842, S. 399, erwähnte ich eines von Malaguti entdeckten neuen Körpers, welchen er Chloroxaläther nannte, und welcher erhalten wird, wenn man oxalsaures Aethyloxyd bei + 100° im Sonnenschein der Einwirkung von Chlor aussetzt. Es gab ihm seinen Namen nach

der Formel $C^4Cl^{10}O + \ddot{C}$, worin also die Oxal
säure mit einem Aethyloxyd verbunden sein würde
worin der Wasserstoff gegen Chlor ausgewech
selt wäre. Wenn $C^4Cl^{10}O = \ddot{C} + 5\bar{C}Cl^5$ ist
so ist es klar, dass dieser Körper $4\bar{C} + 5\bar{C}Cl$
ist, oder vielleicht eine Verbindung von $3\ddot{\bar{C}}\bar{C}Cl$
d. h. 3 Atomen wasserfreier Trichloroxalsäure, nu
1 At. $\ddot{C} + 2\bar{C}Cl^5$, d. h. Oxal-Aci-Bichlorid.

Malaguti hat über diesen Körper neue Un
tersuchungen angestellt und gibt nun gänzlich die
Idee auf, dass er eine Aetherart sei, in welcher
das Aethyloxyd durch $C^4Cl^{10}O$ repräsentirt wäre.
Er hat einen Theil seiner früheren Versuche über
die Verwandlungen dieses Körpers wiederholt.

1) Durch *Kalilauge* wird er, wie es leicht a
der oben angegebenen Formel einzusehen ist, mit
grösster Leichtigkeit in Trichloroxalsäure verwan
delt, deren Zersetzungsproduct, das Formylsuper
chlorid, erhalten wird, wenn man sie mit über-
schüssiger Kalilauge destillirt.

2) Durch *Ammoniak*. Ammoniakgas verwan
delt diesen Körper in Chloroxamethan (Jahrsb. 1842,
S. 401), welches aus $3(NH^2\ddot{\bar{C}}\bar{C}Cl^5) + (\ddot{C} + 2\bar{C}Cl^5)$
zusammengesetzt ist, d. h. aus 3 Atomen wasser-
freier Chloroxaminsäure und 1 At Oxal-Aci-Bi-
chlorid. Aber dies ist nicht der einzige Körper,
welcher dabei entsteht, es bildet sich auch ein
anderer amidartiger Körper und Ammoniumsalze.

Mit flüssigem Ammoniak erhält man weniger
Chloroxamethan, weil dann ein Theil davon zer-
setzt wird, und man erhält zugleich ein wenig
Oxamid. Beide bleiben unaufgelöst. Wird die
Flüssigkeit abfiltrirt, mit Salzsäure gesättigt und

bis zur Trockne verdunstet, so löst Aether einen Theil des Rückstandes auf mit Hinterlassung von Salmiak. Ueberlässt man die Aetherlösung der freiwilligen Verdunstung, so bleibt eine gemengte Krystallmasse zurück, woraus Wasser von 0⁰ in kleinen Portionen nach einander das leichter Lösliche aufnimmt, mit Zurücklassung eines anderen Körpers, welcher sich nach dem Auflösen in wärmerem Wasser beim freiwilligen Verdunsten daraus in platten Hemisphären wieder absetzt, und welcher eine amidartige Verbindung von noch unbekannter Znsammensetzung ist.

Malaguti, welcher das Chloroxamethan nicht mehr als eine Verbindung von Oxamid mit Chloroxaläther betrachtet, hat den Namen dafür in *Chloroxethamid* verändert, welchen wir mit *Chloroxamid* wieder geben können. Seine frühere Oxalweinsäure (Jahresb. 1842, S. 403), deren richtige Zusammensetzung $\dot{H}\ddot{C}\bar{C}Cl^3 + \ddot{C}\bar{C}Cl^2$ zu sein scheint, d. h. 1 At. wasserhaltige Trichloroxalsäure, gepaart mit 1 At. wasserhaltiger freier Bichloroxalsäure, nennt er jetzt *Chloroxethansäure* und, wenn sie sich in wasserfreier Form befindet (das. S. 405), *Chloroxetid*.

3) Durch *Alkohol*. Der Chloroxaläther wird von Alkohol aufgelöst und zersetzt. 1 At. von der Verbindung, $3\ddot{C}\bar{C}Cl^3 + (\ddot{C} + 2\bar{C}Cl^3)$, zersetzt sich mit 7 Atomen Alkohol in 1 At. Chloroxetid, ($= \ddot{C}\bar{C}Cl^3 + \ddot{C}\bar{C}Cl^2$), 1 At. trichloroxalsaures Aethyloxyd, 1 At. oxalsaures Aethyloxyd, 1 At. Chloräthyl und 7 At. Wasser.

4) Durch *trockne Destillation* wird er in Chloraldehyd, Kohlenoxyd und in das gasförmige Koh-

len-Aci-Chlorid ($\dot{C} + CCl^2$) d. h. Phosgengas verwandelt.

Ether perchloacetique.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 407, dass essigsaures Aethyloxyd, wenn man es im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, zuletzt einen flüssigen Körper hervorbringt, welcher aus $\ddot{C} + 2CCl^3$ besteht, welchen Leblanc Ether perchloracetique genannt hat, und worüber im Vorhergehenden, S. 757, schon einige Worte angeführt wurden. Die Vorwandlungen dieses Körpers sind von Malaguti studirt worden.

1) Durch *Alkohol.* Wird er in seiner 6 bis 8fachen Velummenge wasserfreien Alkohols aufgelöst, so erhitzt er sich damit sehr stark, und die Lösung wird sauer. Aus dem Alkohol fällt dann Wasser einen ölartigen Körper aus, welcher trichloroxalsaures Aethyloxyd ist. Von 2 Atomen $\ddot{C} + 2CCl^3$ entstehen 3 Atome trichloroxalsaures Aethyloxyd, dadurch, dass von $2CCl^3$ das eine Atom sein Chlor gegen Sauerstoff aus 3 Atomen Wasser auswechselt, welches von 3 Atomen Alkohol ($C^4H^{12}O^2$) abgeschieden ist, wodurch dieser 3 Atome Aethyloxyd gebildet hat. Wird der mit Wasser ausgefällte Alkohol verdunstet und die Salzsäure davon abgeraucht, so lässt er eine sehr geringe Quantität von einer zerfliesslichen Säure zurück, welche zu einer Untersuchung nicht hinreichte.

2) Durch *Kalihydrat.* Es folgt also ganz von selbst, dass eine ähnliche Auswechselung zwischen 2 Atomen $\ddot{C} + 2CCl^3$ und 3 Atomen Kali stattfinden muss, und dass daraus 3 Atome Chlorkalium

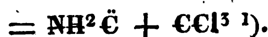
entstehen. Dies haben die Versuche vollkommen bestätigt.

Trichloroxamid.

3) Durch *Ammoniak.* Wird die Verbindung $\ddot{C} + 2CCl^2$ in kaustisches Ammoniak getropft, so findet dabei ein Zischen statt, wie von einem heissen Eisen, die Masse erhitzt sich, raucht und scheidet einen weissen flockigen Körper ab, welcher ein Amid von der Trichloroxalsäure ist, gebildet aus der Säure in statu nascenti. Das Trichloroxamid schiesst nach dem Auspressen und Auflösen in Aether in Schuppen an, welche aus ihrer Lösung in siedendem Wasser in rectangulären Tafeln wieder auskrystallisiren. Es schmeckt süss, schmilzt bei + 135°, wird bei + 200° braun und kommt zwischen + 238° und + 240° ins Sieden. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Kalkmilch entwickelt es nicht eher Ammoniak, als bis man es damit kocht, dann entwickelt sich Ammoniak, und in der Flüssigkeit wird trichloroxalsaure Kalkerde gebildet.

Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	14,78	4	14,80
Wasserstoff	1,40	4	1,23
Stickstoff	8,30	2	8,62
Chlor	65,30	6	65,46
Sauerstoff	10,22	2	9,89



$= NH^2\ddot{C} + CCl^3$ [1]).

---

1) Cloëz (Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 341) gibt über das Trichloroxamid an, dass es sich in trockner Form nicht mit Chlor vereinigt, dass sich aber, wenn man es mit wenig Wasser durchfeuchtet der Einwirkung desselben in ei-

Behandelt man Trichloroxamid mit kaustischem Ammoniak, so löst es sich allmälig darin auf, indem es in trichloroxalsaures Ammoniumoxyd verwandelt wird.

Unterwirft man dieses Salz der trocknen Destillation, so wird jedoch nicht das Trichloroxamid daraus wieder gebildet.

Dieses Salz krystallisirt in Schuppen, welche bei + 80° schmelzen und bei + 100° bis + 115° ins Sieden kommen. Dabei gehen, so lange das Krystallwasser noch nicht entfernt worden ist, Formylsuperchlorid, zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd und Wasser über. Bei + 160° erstarrt die Masse zu talkartigen, etwas gelblichen Schuppen, welche das wasserfreie Salz sind, und welches von Neuem aufgelöst und krystallisirt werden kann. Setzt man aber, anstatt dessen, das Erhitzen fort, so zersetzt es sich mit ganz anderen Producten: Salmiak sublimirt sich, indem ein Gasgemenge von Kohlenoxydgas und Kohlen-Ac Chlorid ($\ddot{C}$ + CCl^2) entwickelt wird.

---

ner Flasche aussetzt, die Innenseite derselben in kurzer Zeit mit nadelförmigen Krystallen bekleidet, welche in Wasser unlöslich sind. Man wäscht sie mit Wasser, löst sie mit Aether auf und lässt sie daraus durch Verdunsten wieder anschiessen. Dieser Körper bildet lange Nadeln, schmeckt schwach und unangenehm, schmilzt leicht und lässt sich partiell überdestilliren. Er löst sich leichter in Alkohol als in Aether. Er ist eine Säure, welche Cloëz *Chloracetamsäure* nennt, und die aus $C^4H^2N^2Cl^6O^2$ zusammengesetzt gefunden wurde. Sie wird in der Kälte von kaustischem Kali und Ammoniak aufgelöst, und bildet damit krystallisirende Salze. Kocht man sie aber mit Kalihydrat, so wird aus allem Stickstoff Ammoniak entwickelt, so dass ausserdem nichts anderes als kohlensaures Kali und Chlorkalium gebildet werden.

4) Durch *Wärme*. Die Verbindung $\ddot{C} + 2CCl^3$ destillirt grösstentheils unverändert über; wird aber das Gas davon durch ein schwach glühendes, mit Glasstücken gefülltes Rohr getrieben, so ist das Destillat rauchend, es riecht nach Chloraldehyd (S. 750.) und es kann durch fractionirte Rectificirungen in Chloraldehyd und in unverändertes $\ddot{C} + 2CCl^3$ getheilt werden. Da beide Körper isomerisch sind und durch kaustisches Ammoniak mit gleichen Produkten zersetzt werden, so hat man wohl Veranlassung, sie für einerlei Verbindungsweise anzusehen, aber in einem ungleichen Condensations-Zustande, von denen die weniger condensirte durch eine höhere Temperatur hervorgebracht wird und sich beim Erkalten erhält. Wir haben viele ähnliche Beispiele, z. B. bei dem mit Schwefelsäure behandelten Terpenthinöl.

Malaguti hat gezeigt, dass es zur Hervorbringung der Trichloroxalsäure und des Trichloroxamids aus dem mit Chlor behandelten essigsaurem Aethyloxyd nicht erforderlich ist, die Zersetzung bis zum völligen Verschwinden des Wasserstoffs zu treiben, was wohl ausweisen dürfte, dass die Zwischengrade, welche Cahours zu finden glaubte, nichts anderes sind als Gemenge von $\ddot{C} + 2CCl^3$ mit unverändertem essigsauren Aethyloxyd, von denen es immer der erstere Körper ist, welcher die Bildung der Trichloroxalsäure veranlasst.

Ether chlorosuccinique.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1845, S. 548, eines von Cahours hervorgebrachten Products aus bernsteinsaurem Aethyloxyd durch Chlor, welches nach beendigter Einwirkung des Chlors im

Sonnenlichte aus $C^{16}H^{2}Cl^{26}O^{8}$ zusammengesetzt gefunden wurde und welches Cahours Ether chlorosuccinique nannte. Mit der Annahme, dass das Wasserstoff-Aequivalent darin wesentlich sei, liess sich dafür keine wahrscheinliche Formel aufstellen.

Malaguti hat die Verwandlungen auch dieses Körpers zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht. Er hat dabei gezeigt, dass die Verwandlungen so vor sich gehen, als wenn er zusammengesetzt wäre aus:

2 At. Chlorkohlensäure-Aether



$$= 10C + 20Cl + 6O$$

1 At. von einem Körper $= 6C + 6Cl + 2O + 2H$.

Erleidet er Verwandlungen durch Reagentien, so entstehen alle die eigenthümlichen Verwandlungsproducte, welche dem ersteren und dem letzteren angehören; der letztere ist eine wasserfreie Säure, welche abgeschieden und unter mehreren Verhältnissen studirt werden kann. Man hat also sehr gute Veranlassung, diesen letzteren Körper in chemischer Verbindung mit dem Kohlen-Oxychlorid anzunehmen, welcher Chlorkohlensäure-Aether genannt worden ist, und von dem wir gesehen haben, dass es höchst wahrscheinlich eine Verbindung von 1 Atom wasserfreier Trichloroxalsäure und 1 Atom Kohlensuperchlorid ist.

Dieser Körper erleidet folgende Verwandlungen:

1) Durch *Alkohol*. Er löst sich schwierig in Alkohol und es ist dabei Wärme erforderlich. Nach vollendeter Auflösung ist er völlig zersetzt worden. Wasser fällt ein Gemenge von Aetherarten aus, nämlich kohlensaures Aethyloxyd, tri-

chloroxalsaures Aethyloxyd und eine Aetherart von der vorhin angeführten Säure.

Vermischt man daher diesen ausgefällten ölartigen Körper mit sehr wenig Wasser und dann mit Kalihydrat in Stücken, so zersetzen sich beim Umschütteln die Aetherarten, die Masse erhitzt sich, so dass sie abgekühlt werden muss, wenn sie sich nicht zerstören soll. Dabei entwickelt sich viel Alkohol. Nachdem das Oel verschwunden ist, löst sich alles in Wasser auf. Man übersättigt das Alkali mit Salzsäure und verdunstet, wobei sich ein gelblicher ölartiger Körper daraus abscheidet, welcher die neue Säure ist, die man von Zeit zu Zeit mit einer Pipette herausnimmt und in reines Wasser bringt, worin sie sich auflöst aber wieder abscheidet, wenn man die Lösung concentrirt. Diese Auflösung und Wiederabscheidung muss so oft wiederholt werden, bis eine Probe davon in Wasser aufgelöst nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, wodurch sich natürlicherweise die Ausbeute von Säure sehr vermindert. Lässt man sie dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen, so verliert sie Wasser und krystallisirt. Sie enthält nun noch ein wenig Chlorkalium eingemengt, wovon man sie durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol reinigt. Die Lösung darin muss dann sogleich im luftleeren Raume zur Krystallisation verdunstet werden Aber jetzt ist sie durch Einwirkung des Alkohols mit einer butterartigen Masse verunreinigt worden, von der sie durch Pressen zwischen Löschpapier befreit wird. Auch zeigt sich jetzt noch ein wenig Chlorkalium darin, dessen Entfernung wiederholte Behandlungen mit

wasserfreiem Alkohol, Verdunsten und Pressen erfordert, bis sie sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigt. (Wahrscheinlich gibt es eine weniger zerstörende und mühsame Reinigungsmethode, z. B. durch Zersetzung des krystallisirten Silbersalzes mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff.) **Malaguti** nennt diese Säure *Acide chloro-succique*; ich will sie bis auf Weiteres *Chlorsuccinsäure* nennen.

Die krystallisirte Säure wird nicht feucht in der Luft, schmeckt scharf sauer und macht auf der Zunge einen weissen Fleck. Sie schmilzt bei + 60°, bei + 75° raucht sie und sublimirt sich in feinen, seideglänzenden Nadeln. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer weissen, strahlig krystallisirten Masse. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Sie besteht aus

	Die krystallisirte Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	21,31	6	21,40	12,60	6	13,07
Wasserstoff	1,26	4	1,18	0,56	2	0,36
Chlor	63,00	6	63,14	47,75	6	47,31
Sauerstoff	14,43	3	14,28		3	
Silberoxyd	—	—	—	39,09	1	39,26



$= \dot{H} + C^6H^2Cl^6O^2$ und $\dot{Ag} + C^6H^2Cl^6O^2$.

Versucht man eine Probabilitäts-Theorie von der rationellen Zusammensetzung dieser Säure, so muss entweder die Säure oder der Paarling das Wasserstoff-Aequivalent enthalten. Legt man es in den Paarling, so bekommt die Säure keine Wahrscheinlichkeit; nimmt man ihn aber als Bestandtheil der Säure an, so erhält man eine For-

mel, welche nicht so unwahrscheinlich aussieht, nämlich $C^3H^2O^2 + 3CCl^2$. Welche Richtigkeit diese Ansicht haben kann, ist schwer zu entscheiden, da eine so zusammengesetzte Säure unbekannt ist.

Diese Säure bildet mit Ammoniumoxyd ein Salz, welches in feinen asbestähnlichen Fasern anschiesst. Eine verdünnte Lösung von diesem Salze fällt kein Metallsalz; aber eine concentrirte Lösung der Säure fällt aus einer starken Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ein in Wasser schwerlösliches Silberoxydsalz in Gestalt eines Magma's von feinen, glänzenden Prismen, welche in siedendem Wasser leichter auflöslich sind.

2) Durch *Kalihydrat*. Wird der Chlorsuccinäther in einem Ueberschuss von Kali aufgelöst, die Lösung gekocht, und dann mit Salzsäure übersättigt, so entwickelt sich Kohlensäure mit Aufbrausen. Wird die saure Flüssigkeit dann destillirt, so geht Ameisensäure über, aber kein Formylsuperchlorid, welches sich völlig in Salzsäure und Ameisensäure verwandelt hat, und in der Retorte scheidet sich Chlorsuccinsäure in Gestalt eines Oels ab. Der Sicherheit wegen wurde sie analysirt und dabei als Chlorsuccinsäure erkannt.

3) Durch *Ammoniakgas*. Zu Pulver geriebener Chlorsuccinäther absorbirt, wenn man ihn einem Strom von Ammoniakgas aussetzt, dieses Gas mit Erwärmung, er erweicht dabei und backt zusammen. Man muss ihn von Zeit zu Zeit erkalten lassen, zu Pulver zerreiben und von Neuem der Einwirkung des Gases aussetzen, und damit so lange fortfahren, bis er nicht mehr erweicht

und kein Gas mehr absorbirt. Dann ist er chocoladefarbig und krystallinisch. Man behandelt ihn mit Aether, welcher, gleichwie von dem Chlorkohlensäure-Aether, Salmiak zurücklässt, gefärbt durch ein wenig Paracyan. Die Lösung in Aether enthält das gewöhnliche Product von dem Chlorkohlensäure-Aether, nämlich Chlorcarbamid ($3NH^2\dot{C} + 7CCl^2$), und ein anderes Product von der Chlorsuccinsäure. Beide krystallisiren zusammen beim Verdunsten des Aethers. Das letztere ist ein Ammoniumoxydsalz, welches mit kleinen Portionen kalten Wassers aus dem Chlorcarbamid ausgezogen werden kann. Mit dieser Behandlung wird fortgefahren, so lange das Wasser einen bitteren Geschmack davon annimmt. Die Lösung ist gefärbt. Salzsäure scheidet daraus die Säure in Gestalt eines Oels ab, welches sogleich krystallisirt, aber sie ist dann braun. Man erhält sie farblos, wenn sie mehrere Male in Ammoniak aufgelöst und durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Dann wird sie durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, in Alkohol aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, wobei sie in vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung anschiesst. Diese Säure nennt Malaguti *Acide chlorazosuccique*. Wir wollen sie *Chlornitrosuccinsäure* nennen.

Sie schmeckt bitter, schmilzt in Wasser zwischen +83° und 85°, aber in trockner Form erst bei +200°. Sie fängt bei +125° an sich zu sublimiren, aber bei +150° wird sie gelb. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und besteht aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	20,59	6	20,78
Wasserstoff	0,77	2	0,57
Stickstoff	7,99	2	8,08
Chlor	61,03	6	61,32
Sauerstoff	9,62	2	9,25

$= C^6H^2N^2Cl^6O^2$. Sie ist demnach Chlorsuccinsäure mit 1 Aequivalent Stickstoff. Es ist schwierig sich einen Begriff über die Natur der Zusammensetzung dieser Säure zu machen. Auf dem Probabilitäts-Wege kann man mit vieler Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass sie wasserhaltig ist. Dann enthält die Säure keinen Wasserstoff und nur 1 At. Sauerstoff, was mit der Cyansäure übereinstimmt. Man kann sich dann $\dot{H} + \dot{C}y + C^2Cl^3$ vorstellen. Das letzte Glied mag im Uebrigen so zusammengesetzt sein, oder aus $2CCl + CCl$, mit einem Wort, sie würde eine mit Kohlenchlorid gepaarte Cyansäure sein.

Diese Säure treibt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien, und bildet mit Ammoniumoxyd ein leicht lösliches krystallisirendes Salz, welches sich auch in Aether auflöst. Seine concentrirte Lösung fällt aus Chlorcalcium ein in feinen Prismen krystallisirtes Kalksalz, gibt weisse amorphe Fällungen mit Salzen von Quecksilberoxyd und Silberoxyd, und einen violetten Niederschlag mit Kupferoxydsalzen. Aber sie fällt nicht die Salze von Baryt, Talkerde, Manganoxydul oder Zinkoxyd.

Das Ammoniumoxydsalz bildet beim Verdunsten theils Krystalle und theils eine syrupähnliche

Masse. Bis zu + 100° erhitzt entsteht darin ein Brausen, indem Kohlensäuregas und wahrscheinlich auch Kohlenoxydgas entwickelt wird, das Salz zersetzt sich unter Bildung von Salmiak und eines anderen Products. Aether löst das letztere auf und lässt den ersteren zurück. Die Aetherlösung gibt einen dicken Syrup, welcher krystallinisch wird, wenn er mit Wasser in Berührung kommt, und die Krystalle können mit siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Malaguti nennt diesen Körper *Chlorosuccilamide*.

Er krystallisirt in nadelförmigen, farblosen Prismen, hat wenig Geschmack, welcher aber zuletzt süss wird, schmilzt zwischen + 86° und 87° zu einem durchsichtigen Liquidum, welches in höherer Temperatur ins Sieden kommt und unverändert überdestillirt. Er erstarrt in der Vorlage zu Prismen, welche anfangs durchsichtig sind, aber nachher undurchsichtig und amianthähnlich werden. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Mit Kalihydrat entwickelt er in der Kälte kein Ammoniak, aber im Sieden sehr stark und er verhält sich also wie ein Amid. Die Lösung enthält dann ein Kalisalz, welches in Alkohol löslich ist. Dieses Salz gibt mit Bleizucker, schwefelsaurem Kupferoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge. Das Silberoxydsalz ist löslich in vielem Wasser und schiesst daraus in feinen Prismen an. Es fällt nicht die Salze von Baryt, Talkerde, Manganoxydul und Zinkoxyd. Die Säure wurde nicht in freier Form dargestellt.

Dieses Amid besteht aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	20,070	4	20,20
Wasserstoff	1,685	4	1,68
Stickstoff	11,730	2	11,78
Chlor	59,445	4	59,59
Sauerstoff	7,070	1	5,78

Nach dieser Aufstellung ist es unmöglich, sich einen Begriff von der richtigen Zusammensetzung zu machen, so lang nicht die Säure, welche durch Kochen mit Alkali unter Entwickelung von Ammoniak gebildet wird, in Betreff ihrer Zusammensetzung und Sättigungscapacität untersucht ist. Denn es ist klar, dass wenn die angegebene Atomenanzahl der Grundstoffe die richtige wäre, nach dem Abziehen des Amids für die Säure C^4Cl^4O übrig bleiben würde. Malaguti hat unrichtig die Formel $C^4H^2Cl^4O$ vorausgesetzt. Es ist also wahrscheinlich, dass die Anzahl der einfachen Atome doppelt so gross ist, und dass die Säure Stickstoff enthält. Er nennt die Säure *Acide chlorosuccilique*.

4) Mit flüssigem Ammoniak sind die Phänomene ganz dieselben, wie mit dem Gas. Frisch bereiteter Chlorsuccinäther wird durch Ammoniak mit der äussersten Heftigkeit zersetzt. Nach längerer Aufbewahrung bedarf er dazu Wärme. Man erhält Chlorcarbamid, welches auskrystallisirt und chlorsuccinsaures Ammoniumoxyd, woraus die Säure durch Salzsäure ausgefällt werden kann.

5) Durch *trockne Destillation*. Der Chlorsuccinäther siedet bei + 290° und gibt Kohlensäuregas und ein rauchendes Oel, ein Gemenge von Chloraldehyd, wasserfreier Trichloroxalsäure, wasserfreier Chlorsuccinsäure und Oxalchlorid. Un-

ter Wasser lösen sich die Säuren langsam auf, indem Oxalchlorid krystallisirt und gemengt mit dem Chloraldehyd zurückbleibt. Aus der Lösung können die Säuren auf geeignete Weise geschieden werden, z. B. wenn man die Trichloroxalsäure durch Kochen mit Kali im Ueberschuss zerstört, und die Chlorsuccinsäure darauf durch Digestion mit überschüssiger Salzsäure ausfällt.

Die Wissenschaft ist Malaguti grossen Dank schuldig für diese schöne Arbeit, bei der, wie alle Versuche es bezeugen, Mühe und Gewissenhaftigkeit nicht gespart wurden. Die Art, nach welcher ich die Verwandlungen erklärt habe, ist nicht die von Malaguti angewandte. Die Mittheilung seiner Erklärungen würde den Bericht über die Thatsachen verlängert und diesen vielleicht auch die grössere Deutlichkeit geraubt haben, welche sie durch die von mir angewandten Ansichten erhalten haben. Malaguti hat für einen grossen Theil der Fälle die Unrichtigkeit der Anwendung der Typentheorie eingesehen, und in Betreff dieser die Resultate bestritten, zu welchen sie führt, ohne jedoch im Ganzen dieser theoretischen Ansicht zu entsagen, wodurch natürlicherweise eine hinkende Erklärungsweise entstehen musste, welche die im Uebrigen schöne Arbeit, schwer lesbar macht.

Urethan. Carbaminsaures Aethyloxyd.

Aus Dumas' Versuchen ist es bekannt, dass das Kohlen-Aci-Chlorid, $\ddot{C} + CCl^2$, mit wasserfreiem Alkohol einen Aether gibt, welchen Dumas Chloroxalsäure-Aether nannte (Jahresber. 1836, S. 358), weil, wenn er das Atomgewicht desselben nur halb so gross berechnete, als es

ist, er Aethyloxyd zu enthalten schien und eine Verbindung von Oxalsäure mit Chlor = $C^4H^{10}O + \ddot{C}Cl$.

Diese Aetherart hat dagegen ein doppelt so grosses Atomgewicht, als diese Formel voraussetzt, und sie besteht aus 2 At. kohlensaurem Aethyloxyd, gepaart mit 1 At. Kohlen-Aci-Chlorid $= 2(C^4H^{10}O + \ddot{C}) + \ddot{C}CCl^2$, und die Säure darin kann als 2 At. Kohlensäure betrachtet werden, welche mit 1 At. Kohlen-Aci-Chlorid gepaart ist, in wasserfreier Form als Kohlen-Biaci-Chlorid.

Wird sie mit kaustischem Ammoniak behandelt, so zersetzt sich das Kohlen-Aci-Chlorid auf eine solche Weise, dass aus 1 At. $\ddot{C}CCl^2$ und 4 Aequivalenten Ammoniak 2 Aequivalente Chlorammonium, 2 At. Kohlenoxyd und 2 Aequivalente Amid entstehen, welche beiden letzteren sich zu 2 At. Carbamid, d. h. dem Amid der Kohlensäure $= NH^2\dot{C}$ vereinigen. Diese treten dann als Paarling mit 2 At. Aethyloxyd in Verbindung, und man erhält 2 At. carbaminsaures Aethyloxyd, $C^4H^{10}O + \ddot{C}NH^2\dot{C}$, gleichwie wir bereits ein oxaminsaures Aethyloxyd $= C^4H^{10}O + \ddot{C}NH^2\ddot{C}$ haben, welches früher Oxamethan genannt wurde. Die angeführte Ansicht von der Zusammensetzung dieser Aetherart wurde schon im Jahresb. 1836, S. 361, aufgestellt, und sie ist so klar, dass ich zu prophezeihen wage es werde in Zukunft gleiches, Verbindungen der Carbaminsäure auch mit anderen Basen hervorzubringen.

Ich habe diese Darstellung für nöthig erachtet,

um folgende Versuche von Cahours[1]) zu erklären. Man vermischt kohlensaures Aethyloxyd mit seinem gleichen Volum kaustischen Ammoniaks in einer Flasche, welche dann verschlossen und bei Seite gestellt wird, bis sich der Aether völlig aufgelöst hat. Ist dieses geschehen, so wird die Lösung über Schwefelsäure verdunstet, wobei carbaminsaures Aethyloxyd in regelmässigen Krystallen daraus anschiesst.

Cahours fand diese Krystalle bei der Analyse aus $C^6H^{14}N^2O^4$ zusammengesetzt, was dem Verhältniss der Grundstoffe entspricht, in welchem sie im carbaminsauren Aethyloxyd verbunden sind. Die Erklärung ihrer Bildung ist ganz einfach: Von 2 At. kohlensaurem Aethyloxyd wird das eine auf Kosten von 1 Aequivalent Ammoniak zersetzt, in 1 At. Carbamid, welches sich mit dem zweiten At. kohlensauren Aethyloxyd vereinigt, und durch die 2 At. Wasser wird das frei gewordene Aethyloxyd in Alkohol verwandelt. Hier hat also ganz dieselbe Art von Verwandlung stattgefunden, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Aethyloxyd vor sich geht.

Ich habe mit einer gewissen Vorliebe die Erklärungen von der Zusammensetzung der Producte, welche durch Einwirkung von Chlor auf Aetherarten entstehen, behandelt und hoffe, dass es mir geglückt ist, bis zur völligen Klarheit zu zeigen, wie die Ansichten, wenn man nur nicht den Leitfaden von der unorganischen Natur verliert, zu einer Einfachheit und Leichtfasslichkeit übergehen

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 141.

hen, von der man sich keine Vorstellung machen kann, wenn sie in den metaleptischen Zügen dargestellt werden, womit sie bis jetzt fast alle Chemiker, welche diese Körper behandelten, zu umkleiden gesucht haben.

Aethyloxyd-Sulfocarbonat.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 769, Zeise's Entdeckung des neutralen Aethyloxyd-Sulfocarbonats nach einer privatim gemachten Mittheilung an. Diese Arbeit [1]) ist nun bekannt gemacht worden, und ich habe daraus hier hinzuzufügen, dass das neutrale Aethyloxyd-Sulfocarbonat, wenn man es in wasserfreiem Alkohol auflöst, der mit Kalihydrat versetzt worden ist, auf eine solche Weise zersetzt wird, dass sich der Kohlenstoff gleichzeitig auf Kosten vom Aethyloxyd und von 1 At. Wasser zu Kohlensäure oxydirt, welche mit dem Kali als kohlensaures Kali niedergeschlagen wird. Die Schwefelatome theilen sich zwischen dem Aethyl und Wasserstoff, wodurch Aethyl-Sulfhydrat $= C^4H^{10}S + HS$ (Mercaptan) gebildet wird, von dem eine concentrirte Alkohollösung erhalten werden kann, z. B. wenn $\frac{1}{4}$ von dem Alkohol abdestillirt wird, indem dann das Destillat das Aethyl-Sulfocarbonat aufgelöst enthält.

Es wurde auch bemerkt, dass bei der Bildung des Aethyloxyd-Sulfocarbonats durch den Einfluss von Jod 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff ausgeschieden würden, aber nicht in Gestalt von Kohlenoxydgas, sondern in einer Form, die noch unbekannt geblieben sei. In der nachher herausgegebenen Arbeit bemerkt Zeise, dass

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 304.

wenn die alkoholhaltige Flüssigkeit, mit welcher das Aethyloxyd-Sulfocarbonat abgewaschen worden ist, destillirt wird, in der Retorte eine Flüssigkeit zurückbleibt, die mit Wasser in der Wärme Aethyloxyd-Sulfocarbonat abscheidet, und dass ein Destillat erhalten wird, woraus Wasser, ausser einer geringen Quantität von einem weissen pulverförmigen Körper, einen ölartigen, blassgelben, durchsichtigen, glänzenden Körper ausfällt, welcher ausser Aethyloxyd-Sulfocarbonat ein Kohlen-Oxyjodür zu enthalten scheint; es glückte ihm nicht, dasselbe für eine besondere Untersuchung zu erhalten, aber es schien auszuweisen, wie der Kohlenstoff und Sauerstoff verwandt worden sind.

Amyl. Phosphorigsaures Amyloxyd.

Wurtz [1]) hat zweifach-phosphorigsaures Amyloxyd beschrieben. Man vermischt unter starker Abkühlung gleiche Volumen Phosphorchlorür und Amylalkohol, setzt dann Wasser in kleinen Portionen nach einander hinzu, bis sich kein Salzsäuregas mehr entwickelt. Dabei scheidet sich ein ölartiger Körper ab, welcher mit Wasser gut ausgewaschen wird, und welcher ein Gemenge von neutralem und von zweifach phosphorigsaurem Amyloxyd ist. Das letztere wird dann mit einer mässig starken Lauge von kohlensaurem Natron ausgezogen. Das ungelöste wird mit Wasser gut ausgewaschen und im luftleeren Raume bei 100° getrocknet.

Das *neutrale phosphorigsaure Amyloxyd* ist ein farbloses Liquidum, welches fast wie Amylalkohol riecht und beissend schmeckt. Es hat 0,967 specif. Gewicht bei +10°, erfordert eine

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 138.

sehr hohe Temperatur um zu destilliren und wird dabei partiell zersetzt. In der Luft wird es allmälig sauer. Kali zersetzt es im Sieden in phosphorige Säure und in Amylalkohol. Es reducirt salpetersaures Silberoxyd. Mit Chlor vereinigt es sich unter Entwickelung von Salpetersäure. Es besteht aus 2 At. Amyloxyd und 1 At. phosphoriger Säure, und nach Wurtz aus 1 At. Wasser, welches jedoch nicht durch eine Analyse bestimmt worden zu sein scheint.

Zweifach-phosphorigsaures Amyloxyd scheidet sich aus der Natronlösung ab, wenn man diese mit Salzsäure versetzt. Es ist sauer und kann mit anderen Basen verbunden werden. Es zersetzt sich allmälig auf Kosten der Feuchtigkeit in der Luft in Amylalkohol und in phosphorige Säure, und es löst sich dann nicht klar in Wasser auf. Beim Destilliren wird es zersetzt.

Schwefelamylschwefelsäure.

Ich erwähnte im vorigen Jahresber. S. 785, der unter Erdmanns Leitung angestellten Untersuchungen von Krutzsch, welche die Existenz von Amyl-Sulfhydrat (Amylmercaptan) darlegten. Dies hat Gerathewohl[1]) veranlasst, unter Erdmanns Leitung das Verhalten dieses Körpers zu Salpetersäure zu untersuchen, in Uebereinstimmung mit dem, was Löwig und Weidmann (Jahresbericht 1841, S. 514, und 1842, S. 428) über das Aethyl-Sulfhydrat angeführt haben. Die letzteren hatten dabei eine gepaarte Schwefelsäure hervorgebracht, welche auf 1 At. Aethyl (C^4H^{10}) 2 At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff enthielt. Gerathewohl fand das Verhal-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 447.

ten des Amyl-Sulfhydrats ganz damit übereinstimmend, und er 'erhielt eine Säure, welche aus 1 At. Amyl ($C^{10}H^{22}$), 2 At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff besteht.

Das Amyl-Sulfhydrat wirkt in der Kälte sehr langsam auf Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht, aber in gelinder Wärme zersetzen sie sich mit so grosser Heftigheit, dass es am rathsamsten ist, den Versuch in einer tubulirten Retorte anzustellen, die Amylverbindung in kleinen Portionen nach einander hinzuzusetzen, die Vorlage gut abzukühlen und das dabei Uebergehende zurückzugiessen, um dies nicht zu verlieren. Die Salpetersäure scheint jedoch nicht gleichmässig auf das Ganze einzuwirken, denn wenn die Wirkung aufhört, so ist ein gelbes Oel unaufgelöst geblieben, worüber angegeben wird, dass es Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalte, aber nicht, ob es durch neue Salpetersäure weiter verwandelt werden kann. Dieses Oel wird abgeschieden und die saure Lösung im Wasserbade verdunstet, bis aller Geruch nach Salpetersäure oder salpetriger Säure verschwunden ist, wobei die neue Säure in Gestalt eines farblosen, dickflüssigen Syrups zurückbleibt. Sie enthält sehr wenig freie Schwefelsäure, so dass sie für die meisten Zwecke rein genug ist. Aber diese Schwefelsäure kann auch abgeschieden werden, wenn man sie in Wasser auflöst, ein wenig kohlensaures Bleioxyd hinzufügt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, aufgelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abscheidet, und die Lösung wieder verdunstet. Erdmann nennt diese Säure *Sulfaminschwefelsäure*. Sie kann nicht in fester

Form oder krystallisirt erhalten werden, ist geruchlos und schmeckt scharf sauer. Sie vereinigt sich mit Basen, treibt Kohlensäure aus diesen und bildet lösliche Salze, welche im Allgemeinen ganz denen von der entsprechenden Säure des Aethyls ähnlich sind.

Die Salze von Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd wurden analysirt; die beiden ersteren enthielten Wasser; das Silbersalz war wasserfrei und entsprach der Formel $\dot{A}g + C^{10}H^{22}S^2O^4$.

Die einfachste Art, wie man sich die Zusammensetzung dieser Säure vorstellen kann, ist $\dot{A}g + \ddot{S} + C^{10}H^{22}O$. Aber eine Säure von 2 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff ist nicht bekannt, und darf auch nicht eher darin angenommen werden, als bis man weiss, dass eine solche Säure existirt, wiewohl es nicht unwahrscheinlich sein kann, dass eine solche unterdithionige Säure wirklich existirt.

Nimmt man aber an, dass sie eine gepaarte Schwefelsäure sei, so besteht der Paarling aus 1 At. Amyl, 1 At. Sauerstoff und 1 At. Schwefel, welche beide ihrerseits hinreichen würden, um mit dem Amyl entweder Amyloxyd oder Schwefelamyl zu geben. Nimmt man den Paarling für eine Verbindung von Amyloxyd und Amylbisulfuret, und ist dieses Oxysulfuret mit 2 At. Schwefelsäure gepaart, so hat man eine zweibasische Säure, welche den gefundenen analytischen Zahlen entspricht. Aber im Uebrigen ist es nicht möglich zu entscheiden, ob diese Annahme richtiger ist als die erstere.

Die *Salze von Kali und Ammoniumoxyd* kry-

stallisiren in farblosen Blättern und sind sowohl in Wasser als auch in Alkohol auflöslich.

Das *Barytsalz* schiesst beim freiwilligen Verdunsten in durchscheinenden, fettig anzufühlenden Blättern an. Eine in der Wärme gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten. Das Salz enthält 1 At. Krystallwasser, löst sich in 10 Th. Wasser bei + 19° und fährt dabei auf dem Wasser umher, wie buttersaure Baryterde. Es löst sich auch in Alkohol, in der Wärme mehr als in der Kälte. Es verliert bei + 100° Wasser und verträgt dann + 160° ohne zersetzt zu werden.

Das *Bleioxydsalz* krystallisirt in strahlig-blättrigen Gruppen. Eine im Sieden gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten. Es enthält Krystallwasser, wovon es 9 At. zwischen + 110° und + 120° verliert, aber 1 At. zurückhält. Es löst sich auch in Alkohol.

Das *Kupferoxydsalz* schiesst in blaugrünen Tafeln an, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure Wasser verlieren und dadurch undurchsichtig werden.

Das *Silberoxydsalz* bildet farblose, rhombische Tafeln. Eine im Sieden gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten, ähnlich dem Eiweiss, aber es sieht dann unter einem Mikroscope wie ein Filz von feinen Haaren aus.

Fermentolea. Bley[1]) hat ein Paar Fermentolea dargestellt. Das eine aus den Blättern von Salix pentandra. 104 Pfund frische Blätter wurden mit Wasser hingestellt, um die Gährung zu erleiden. Das gegohrene Gemisch wurde dann destillirt, das De-

1) Archiv d. Pharm. XL, 129.

stillat mit Kochsalz gesättigt und aus dieser Flüssigkeit das Oel mit Aether ausgezogen, welcher dann beim Verdunsten 1 Drachma Fermentoleum zurückliess. Es ist gelb, hat einen starken Weidengeruch und darin auch etwas vom Bibergeil. Es ist leichter als Wasser, sehr flüchtig, brennt mit klarer und wenig russender Flamme, wobei nur sehr wenig Kohle zurückbleibt, röthet Lackmuspapier, ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, vereinigt sich mit Kali und Ammoniak zu einer seifenähnlichen Masse, woraus es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es verharzt. Es löst Jod auf. Durch Schütteln mit Wasser wird das Oel aus der Lösung mit unverändertem Geruch wieder abgeschieden.

Das zweite war aus den Blättern von Plantago (In Betreff der Species davon werden nur Wegebreitblätter genannt, welcher Name für Pl. major, media und lanceolata gleichermaassen gebraucht wird). Es wurden 58 Pfund Blätter einer ähnlichen Behandlung unterworfen, wobei sie 50 Gran von einem klaren, gelbbraunen Oel gaben, welches ätherisch roch und hintennach an Senföl erinnerte, gewürzhaft, süss und brennend schmeckte. Es war noch flüchtiger als das erste, löste sich leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, gab mit Kali und Ammoniak eine seifenartige Verbindung, aus welcher es durch Säuren weniger leichtflüssig abgeschieden wurde. Durch Schwefelsäure wurde es verharzt und das mit Wasser abgeschiedene Harz besass den Geruch des Fermentoleums. Rauchende Salpetersäure löste es mit Brau-

sen und geringer Erhitzung auf. Die Lösung wurde durch Wasser grüngelb milchig, aber sie klärte sich dann wieder. Ammoniak fällte daraus nichts, aber die Flüssigkeit wurde braungrün und roch nach künstlichem Moschus. Es löst Jod auf und Wasser scheidet dünne Blätter ab.

Producte der Fäulniss.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 805, der sehr wichtigen Untersuchungen vom Helmholz über die wirkende Ursache bei der Fäulniss organischer Stoffe, welche beweisen, dass die Luft in den Keimen für die organischen Wesen, welche sie im unsichtbaren Zustande mitführt und absetzt, das Gährungsmittel zuführt, welches die Fäulniss hervorruft, und in Folge der nachher stattfindenden Entwickelung und Lebensprocesse dieser Kryptogamen und Infusionsthiere den Fortgang derselben beschleunigt. Eine ähnlich beschaffene Untersuchung ist von Mitscherlich auf eine viel einfachere Weise angestellt worden. Die Stoffe, welche der Fäulniss überlassen werden sollten, wurden in einem Kolben mit Wasser übergossen und gekocht, um jeden Samen zum Leben zu zerstören. Zur Vergleichung wurde von jedem Stoff ein Kolben offen gelassen und ein zweiter mit Filtrirpapier von Grycksbo bedeckt und dieses um die Oeffnung herum festgeklebt. In den offenen Gefässen trat das Phänomen der Fäulniss ein mit seinen Schimmelpflanzen und Pilzen[1], und machte grosse Fortschritte, in den Kolben dagegen, wo die Luft beim Wechsel durch das Papier, von ihren Keimen abfiltrirt

---

1) Monats-Bericht d. K. Preuss. Acad. d. Wissenschaften. Juni 1845. S. 202.

wurde, fand nach mehreren Monaten nichts von dem diesem statt.

Ueber die Einwendungen, welche Mulder gegen die vielen von Hermann aufgestellten Arten von Humussäuren (Jahresbericht 1845, S. 490, und 1845, S. 565) gemacht hat, hat sich der Letztere erklärt [1]). Dieser wichtige Gegenstand ist noch weit entfernt, durch Versuche so erforscht zu sein, dass nicht verschiedene Ansichten darüber stattfinden und vertheidigt werden könnten. Wiewohl allerdings das, was Hermann gegen Muller's Schlüsse anführt, auf diese nicht besonders influirt, so ist doch Verschiedenes darin enthalten, was Aufmerksamkeit verdient. Als Beispiel führe ich die Bemerkung an, dass Huminsäure aus Zucker, wenn man sie in kaustischem Kali auflöst, durch den Einfluss des Kalihydrats ihre Zusammensetzung verändert, und in eine stärkere Säure übergeht, welche durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird, während sie dagegen, wenn man sie in kohlensaurem Alkali auflöst, ihre Zusammensetzung behält und wieder ausgefällt wird, wenn man das Alkali mit Essigsäure sättigt. Eine zuverlässige Vergleichung zwischen der Zusammensetzung dieser beiden Säuren wäre ein grosser Fortschritt gewesen.

Humussäuren.

In irländischen Torfmooren kommt ein Körper vor, welcher Bogbutter genannt wird. Derselbe ist jetzt von Luck [2]) untersucht worden.

Bogbutter. Eine natürliche fette Säure.

Dieser Körper ist weiss, sehr leicht, riecht eigenthümlich, ist leicht löslich in siedendem Al-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 156.
2) Ann. d. Chem. und Pharm. LIV, 125.

kohol und schiesst daraus beim *Erkalten* in Ge-
stalt einer Masse von feinen Nadeln an.
schmilzt bei + 51°, röthet Lackmuspapier, u
ist eine Säure, welche noch keinen Namen e
halten hat, die aber *Bogsäure* genannt werd
kann. Sie wurde zusammengesetzt gefunden a
(C = 75,83):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,05	33	75,30
Wasserstoff	12,56	66	12,52
Sauerstoff	12,39	4	12,18

Sie vereinigt sich mit Alkalien und bildet m
Erden und Metalloxyden schwerlösliche Salze. D
Salze von Baryt und Silber wurden analysirt.

	Das Barytsalz			Das Silbersalz		
	Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Be
Kohlenstoff	59,65	23	59,91	53,45	33	53,
Wasserstoff	9,62	64	9,66	8,61	64	8,
Sauerstoff	7,72	3	7,27	6,68	3	6,
Basis	23,01	1	23,16	31,26	1	31,

Es ist also klar, dass die krystallisirte Sä
der Formel $\dot{H} + C^{33}H^{64}O^{3}$ entspricht.

Diese Säure gibt beim Behandeln mit Kali ei
Verbindung, welche sich ganz wie eine Seife v
einer fetten Säure verhält, und welche durch Ko
salz ausgefällt wird. Dieses Kalisalz kann, we
man es ein Paar Mal auflöst, die Lösung filtri
und ausfällt, ganz rein erhalten und aus der L
sung desselben die Säure dann ausgefällt werde
Am sichersten erhält man jedoch die Säure rei
wenn man das gereinigte Kalisalz durch ein Bl
salz ausfällt, und das ausgewaschene Bleisalz m
Aether behandelt, welcher einen ölähnlichen Kö
per auszieht, der der Säure hartnäckig anhängt

ns dem so behandelten Salze wird die Säure rch Salzsäure abgeschieden, dann abgewaschen, Alkohol aufgelöst und dadurch rein erhalten. e besitzt die Eigenschaften einer fetten Säure.

Producte der trocknen Destillation. Holzalkohol.

Pierre [1]) hat das specif. Gewicht und die Eigenschaften des Holzalkohols genauer bestimmt. he diese Bestimmungen gemacht wurden, überzeugte er sich durch eine Analyse von seiner Zusammensetzung. Das specif. Gewicht bei 0° war 82084 nach einer Mittelzahl von zwei einander chst nahe kommenden Wägungen. Der Siedenkt unter 0″,759 war + 66°,3. Er ist jedoch hwierig sicher zu bestimmen, wegen seiner Neing zum stossenden Sieden, was den Siedenkt um 1 Grad variirend macht.

Methylverbindungen. Methylbromür.

Pierre [2]) empfiehlt das Methylbromür auf folnde Weise zu bereiten. Man giesst 200 Theile sserfreien Holzalkohol in eine tubulirte Rete mit Vorlage, löst bei einer Temperatur un- + 6° 50 Th. Brom darin auf und legt dann mälig und stets bei derselben niedrigeren Temratur 7 Th. Phosphor in kleinen, wohl abgeockneten Stücken hinein. Darauf lässt man die mperatur auf + 7° bis + 8° sich erhöhen. Der hosphor fängt bald an auf das Brom einzuwirn und schmilzt darauf mit Erhöhung der Temratur. Man kühlt wieder unter + 6° ab, giesst s Liquidum von dem Phosphor ab und in eine dere tubulirte Retorte, und fügt wieder hinzu, as während der ersten Operation übergegangen . Die Retorte wird mit einem stark abkühlen-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 154.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 378.

den Apparate in Verbindung gesetzt, und die Destillation, welche schon in einer sehr niedrigen Temperatur geschieht, muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, wenn das stossende Kochen nicht nachtheilig werden soll. Dabei gehen Methylbromür und Holzalkohol über, sauer von Bromwasserstoffsäure. Das Destillat wird bis zur 0° abgekühlt und mit eiskaltem Wasser vermischt, wodurch das Brommethyl ausgefällt wird. Man wäscht es dann zuerst mit einem schwach alkalischen, abgekühlten Wasser, und darauf mit reinem Wasser. Dann wird es bei 0° auf Chlorcalcium gegossen und nach 24 Stunden in einem Wasserbade von + 20° bis + 25° und mit Chlorcalcium in der Vorlage wieder abdestillirt. Zuletzt wird es noch ein Mal für sich destillirt, wobei die Wärme des Bades nicht + 22° übersteigen darf.

Das Methylbromür ist eine farblose Flüssigkeit, hat einen durchdringenden, etwas laucheartigen Aethergeruch, ein specif. Gew. von 1,66443, und bleibt bei — 35°,5 leichtflüssig. Sein Siedepunkt unter 0",759 Luftdruck = + 13°, aber er lässt sich wegen des stossenden Siedens nicht sicher bestimmen.

Methyljodür. Das Methyljodür hat bei 0° ein specif. Gewicht von 2,19922. Bei — 35°,43 bleibt es klar und flüssig. Unter 0",75 Druck siedet es bei + 43°,8. Der Dampf davon reizt die Augen zu Thränen, und durch den Mund eingeathmet bewirkt er starken Speichelfluss und macht die Zähne stumpf.

Essigsaures Methyloxyd. *Essigsaures Methyloxyd* hat bei 0° nach einer Mittelzahl von 3 Wägungen, welche erst in der

vierten Decimalstelle variirten, ein specif. Gew. von 0,86684. Es bleibt bei — 34°,3 flüssig. Unter 0''',761 Druck siedet es bei + 59°,5, aber man muss trocknes Glaspulver hineinlegen, wenn das Sieden nicht stossend stattfinden soll.

Versucht man, zur Prüfung der von H. Kopp aufgestellten Ideen, Pierre's Angaben über ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd zu vergleichen, so weichen sie von der theoretischen Ansicht eben so viel ab, wie nach Kopp selbst der Weinalkohol von dem Holzalkohol.

	Ameisensaures Aethyloxd	Essigsaures Aethyloxyd
Bei 0° specif. Gew.	0,9356	0,86684
Siedepunkt	unter 0'''752 Druck bei + 52°,9	unter 0''',761 bei + 59°,5.

Citronensaures Methyloxyd.

St. Evre[1]) hat citronensaures Methyloxyd hervorgebracht. Die Citronensäure wird in Holzalkohol aufgelöst, die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt und dann destillirt. Zuerst gehen Holzalkohol, Chlormethyl und Salzsäure über, aber bei + 90° kommt eine gelbe Flüssigkeit, welche nach 24 Stunden Krystalle von 3 bis 4 Centimeter Länge absetzen. Diese Krystalle wurden analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	46,03	18	46,45
Wasserstoff	6,02	28	5,18
Sauerstoff	47,90	14	47,87

$= C^2H^6O + C^4H^2O^3 + 2(C^2H^6O + C^4H^4O^4)$. Es also die Verbindung von 2 Atomen citronensaurem und 1 Atom aconitsaurem Methyloxyd.

---

1) L'Institut, Nr. 626. p. 460.

Das Liquidum, woraus sich diese Krystalle abgesetzt hatten, enthielt noch eine andere Methyloxyd-Verbindung, von der nur die Zusammensetzung angegeben worden ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,12	16	43,63
Wasserstoff	6,13	24	5,45
Sauerstoff	50,75	14	50,92

Dies umfasst $2(C^4H^6O + C^4H^4O^4) + C^4H^4O^4$; entweder ist es 1 At. wasserfreie Citronensäure oder 1 At. wasserhaltige Aconitsäure, verbunden mit 2 At. citronensaurem Methyloxyd.

Caprylsaures Methyloxyd.

Fehling [1]) hat caprylsaures Methyloxyd hervorgebracht und analysirt. Man löst 1 Theil Säure in 1 Th. Holzalkohol, setzt ½ Th. Schwefelsäure hinzu, worauf sich nach einigen Stunden der Aether abgeschieden hat. Er ist ein Liquidum von starkem aromatischem Geruch, welcher an Holzalkohol erinnert. Specif. Gewicht = 0,882, bei welcher Temperatur ist nicht angegeben. Er besteht aus $C^2H^6O + C^{26}H^{30}O^3$. Sein Gas hat 5,45 specif. Gewicht, was genau mit der Berechnung nach einer Condensation der Bestandtheile zu 4 Vol. übereinstimmt.

Capronsaures Methyloxyd.

Fehling fand, dass sich capronsaures Methyloxyd auf dieselbe Weise bildet, aber nicht eher, als bis das Gemische erwärmt wird. Es ist dem vorhergehenden ganz ähnlich und hat 0,8977 specif. Gewicht bei + 18°. Zusammensetzung = $C^2H^6O + C^{12}H^{22}O^3$. Sein Gas hat 6,006 specif. Gewicht, berechnet nach einer Condensation der Bestandtheile zu 8 Vol. ist es 5,983.

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LIII, 405.

Cahours [1]) hat dragonsaures Methyloxyd dargestellt. Man löst 1 Th. Dragonsäure in 2 Theil wasserfreiem Holzalkohol, setzt 1 Th. concentrirte Schwefelsäure hinzu und destillirt das Gemische. Zuerst geht Holzalkohol über und darauf folgt ein ölartiges Liquidum, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden gewaschen zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, darauf mit reinem Wasser, und dann 2 bis 3 Mal aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Dragonsaures Methyloxyd.

Das dragonsaure Methyloxyd krystallisirt in weissen, glänzenden, breiten Schuppen, hat einen angenehmen, schwachen Anisgeruch und einen erwärmenden und brennenden Geschmack. Es schmilzt zwischen + 46° und + 47° und erstarrt wieder zu Krystallen. Sein Siedepunkt ist hoch, aber es lässt sich unverändert destilliren. Es vereinigt sich nicht mit Alkalien, sondern es wird dadurch zersetzt in Dragonsäure und in Holzalkohol. Es besteht aus $C^2H^6O + C^{16}H^{14}O^5$.

Mit Chlor, Brom und Salpetersäure bringt es, gleichwie die entsprechende Aethyloxyd-Verbindung, chlor- oder brom-dragonsaures und dragonsalpetersaures Methyloxyd hervor. Diese Verbindungen können sowohl durch Einwirkung dieser Reagentien auf dragonsaures Methyloxyd, als auch aus den Säuren mit Holzalkohol und Schwefelsäure erhalten werden.

Cahours hat bromdragonsaures und dragonsalpetersaures Methyloxyd genauer untersucht und analysirt. Bromdragonsaures Methyloxyd krystallisirt in kleinen ungefärbten,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 493.

ten, durchsichtigen Prismen, schmilzt in niedriger Temperatur, ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in warmem als in kaltem Holzalkohol, weniger leicht löslich in Aether. Wird durch Alkali auf die gewöhnliche Weise zersetzt. Besteht aus $C^2H^6O + C^{16}H^{12}Br^2O^3$.

Dragonsalpetersaures Methyloxyd schiesst in grossen, gelblichen Blättern an, schmilzt bei +100°, sublimirt sich darüber, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, aber leicht löslich in warmem Wein- und Holzalkohol. Wird durch Alkali zersetzt. Besteht aus $C^2H^6O + C^{16}H^{12}O^4\dddot{N}$.

Lecanorsaures Methyloxyd. Schunk [1]) hat lecanorsaures Methyloxyd untersucht. Man braucht nur die Lösung der Säure in Holzalkohol zu kochen und sie dann bis zur Trockne abzudestilliren, um es zu erhalten. Der Rückstand wird in siedendem Wasser aufgelöst, woraus es dann beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln anschiesst. Es kann sublimirt werden und ist der Aethylverbindung ähnlich, aber bedeutend löslicher in Wasser als dieses. Was das Wasser im Sieden nicht aufzulösen vermag, schmilzt darin. Es vereinigt sich mit Salzbasen, gleichwie die Aethyloxyd-Verbindung. Im Sieden mit kaustischem Alkali wird es zersetzt, gleichwie die Aethyloxyd-Verbindung, indem Orcin gebildet wird.

Butyral. Verwandlungen desselben durch Chlor. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 803, eines flüchtigen Oels, erhalten durch trockne Destillation von buttersaurer Kalkerde, welches Butyral genannt worden ist und aus $C^8H^{16}O^2$ besteht. Chancel [2]) hat gezeigt, dass dieser Körper, wenn

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LIV, 268.

2) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 348.

man ihn mit Chlor behandelt, Wasserstoff gegen Chlor auswechselt, und zwar in 3 bestimmten Verhältnissen, so dass 1, 2 und 4 Aequivalente Wasserstoff ausgewechselt werden.

Chlorbutyral, $C^8H^{14}Cl^2O^2$, entsteht, wenn man Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Tageslichte hineinleitet, bis dadurch keine Veränderung mehr stattfindet, was gewöhnlich schon nach ein Paar Stunden der Fall ist. Man leitet dann Kohlensäuregas durch die chlorhaltige Verbindung, so lange dadurch freies Chlor und Salzsäuregas mit weggeführt werden. Darauf wird das Chlorbutyral ein Paar Mal für sich destillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche reizend riecht und die Augen reizt. Es siedet bei + 141°, sinkt in Wasser unter, ist darin unlöslich, löst sich leicht in Alkohol und Aether, und diese Lösungen fällen nicht salpetersaures Silberoxyd.

Bichlorbutyral, $C^8H^{12}Cl^4O^2$, wird auf ähnliche Weise im Sonnenschein erhalten. Es gehen 3 Stunden darauf hin, ehe die Wirkung des Chlors beendigt ist. Darauf wird es wie das vorhergehende behandelt, dem es auch ähnlich ist mit dem Unterschiede, dass sein Siedepunkt nahe bei + 200° liegt.

Quadrichlorbutyral, $C^8H^8Cl^8O^2$, wird auf dieselbe Weise aber unter dem Einflusse eines „brennenden Sonnenlichts" erhalten. Chancel hat nicht angegeben, welcher Unterschied zwischen Sonnenschein und brennender Sonne ist, und ich kann nichts darüber vermuthen. Es bildet ein zähes Liquidum, ist schwer, unlöslich in Wasser, lös-

lich in Alkohol und in Aether. Wird im Sieden zersetzt.

Vermischt man Butyral mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphorsuperchlorid in kleinen Portionen nach einander, so zersetzt sich dieses, und man kann dann in gelinder Wärme, ausser Salzsäuregas, welches sich in Menge entwickelt, eine öläbnliche Flüssigkeit daraus abdestilliren, indem man die Destillation unterbricht, so bald sich die Masse in der Retorte schwärzt und aufbläht. Das Destillat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali und darauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Das Product ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, riecht eigenthümlich stark und schmeckt brennend. Kocht etwas über $+100^{\circ}$. Schwimmt auf Wasser, löst sich nicht darin auf, aber wohl in Alkohol und Aether, und die Lösungen darin fällen nicht salpetersaures Silberoxyd. Es besteht aus $C^8H^{14}Cl$, und enthält also Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben wechselseitigen Verhältnisse, wie in der Buttersäure, verbunden mit Chlor. Chancel nennt es Chlorüre de butyréne chloré oder Chlorbutyrase.

Chinon. Verwandlungen durch Alkali. Woskresensky [1]) hat das Verhalten des Chinons zu Alkali untersucht. Wird eine Lösung von Chinon mit Kali vermischt, so absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft, und wenn dies nachgelassen hat, so ist die Flüssigkeit tief schwarzbraun, und Säuren fällen aus dem Alkali eine braune huminartige Säure, welche aus 56,65 Kohlenstoff, 3,299 Wasserstoff und 40,121 Sauerstoff besteht,

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 251.

wornach er die Formel $C^{25}H^{18}O^{15}$ berechnet, die aber mehr Wasserstoff voraussetzt, als er darin fand, und ohne eine Bestimmung der Sättigungscapacität ist diese Formel ausserdem ohne Werth.

Leitet man Ammoniakgas in Chinon, so färbt es sich grün, es scheidet sich Wasser ab, und zuletzt erhält man eine smaragdgrüne, krystallisirte Masse, welche er nach dem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff als aus $C^{25}H^{24}N^{4}O^{2}$ zusammengesetzt und als ein Amid betrachtet, ohne die Gründe dafür anzugeben. In Wasser wird sie wie eine Lösung von Chinon in Kali zerstört.

Chancel[1]) hat ein flüchtiges Oel beschrieben, welches bei der trockenen Destillation von valeriansaurer Baryterde erhalten wird, und welches er *Valeral* nennt. Dieses Oel wird dabei fast rein erhalten, aber es muss doch noch ein Paar Mal rectificirt werden, indem man dabei besonders auffängt, was bei einem Siedepunkte von + 112° übergeht. Valeral.

Es ist farblos, leichtflüssig, riecht stark, schmeckt brennend, hat 0,820 specif. Gewicht bei + 22°, siedet bei + 110°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,8	10	69,8
Wasserstoff	11,8	20	11,6
Sauerstoff	18,4	2	18,6

= $C^{10}H^{20}O^{2}$. Verhält sich also zu $C^{10}H^{18}O^{3}$, wie Bittermandelöl zur Benzoësäure, d. h. es enthält 1 Aequivalent Wasserstoff mehr und 1 Atom

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 444.

Sauerstoff weniger, als die Säure. Das Gas hat 2,93 specif. Gewicht. Berechnet nach einer Condensation zu 4 Vol. wiegt es 2,96.

Das Valeral oxydirt sich leicht auf Kosten oxydirender Körper, nimmt 2 Atome Sauerstoff auf und verwandelt sich damit in wasserhaltige Valeriansäure. Durch Salpetersäure wird es oxydirt und in eine gepaarte Salpetersäure verwandelt, welche Chancel *Valeriansalpetersäure* nennt, die aber noch nicht genauer untersucht worden ist.

Oenanthol. Bussy [1]) hat ein flüchtiges Oel beschrieben und untersucht, welches durch Destillation des Ricinusöls erhalten wird, und welches er *Oenanthol* nennt, aus dem Grunde, weil es sich zur Oenanthsäure verhält, wie im Vorhergehenden das Valeral zur Valeriansäure. Dieser Name muss wegen Uebereinstimmung in den Benennungen in Oenanthal verändert werden.

Zur Vermeidung einer Verwechselung bemerke ich, dass die von Liebig und Pelouze entdeckte Oenanthsäure (Jahresbericht 1838, S. 325), $= C^{14} H^{26} O^{2}$ später den Namen oenanthylige Säure erhalten hat, weil die von Laurent entdeckte Azoleinsäure (Jahresbericht 1843, S. 290) aus $C^{64} H^{26} O^{5}$ zusammengesetzt gefunden worden ist und also Oenanthsäure genannt werden muss. Es ist allerdings möglich, dass diese Zusammensetzung, als verschiedene Oxydationsgrade von einerlei Radical, unrichtig und das Radical von dem sauren Körper in beiden verschieden sein kann, dadurch, dass der Paarling in dem ei-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 321.

nen ausfüllt was in dem anderen fehlt; aber so ist die Nomenklatur jetzt angenommen.

Das Oenanthal wird auf folgende Weise erhalten: Man destillirt Ricinusöl, wobei wenig Wasser und ein gelbes Oel in die Vorlage übergehen. Das Wasser wird abgegossen und das Oel mit Wasser destillirt, wobei das Oenanthal mit dem Wasser übergeht, während die bekannten fetten Säuren des Ricinusöls mit dem Rest des Wassers in der Retorte zurückbleiben.

Das Oenanthal wird darauf mit sehr verdünntem kaustischen Alkali geschüttelt, um daraus Acrolein und die etwa mitgefolgten fetten Säuren wegzunehmen, noch ein Mal mit Wasser und zuletzt für sich rectificirt, wobei man auffängt, was bei einem Siedepunkte von + 155° bis + 158° übergeht. Ist es erforderlich, so wird es von Wasser völlig durch geschmolzenes Chlorcalcium befreit.

Das Oenanthal ist farblos, leichtflüssig, riecht stark, durchdringend, aromatisch und nicht unangenehm, schmeckt zuerst süsslich und nachher anhaltend scharf. Es bricht das Licht sehr stark, und hat 0,8271 specif. Gewicht bei + 7°. Es erstarrt nicht bei einer ansehnlichen Anzahl von Graden unter 0°. Kocht zwischen + 155° und 158° und destillirt über, aber der Rückstand wird zuletzt gefärbt und enthält dann freie Säure, selbst wenn man dabei den Zutritt der Luft möglichst verhindert hat. Sein Gas hat nach Versuchen 4,10 specif. Gewicht, zufolge der Rechnung nach einer Condensation zu 4 Vol. 4,002. Wasser löst es nicht auf, nimmt aber Geruch davon an. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst.

Das Oenanthal nimmt beim Schütteln mit Was-

ser ein wenig von diesem auf. Erhitzt man es dann, so fängt es wenige Grade über + 100° an zu sieden, aber es sind hauptsächlich Wasserdämpfe, welche dann gebildet werden. Kühlt man wasserhaltiges Oenanthal unter 0° ab und erhält es dann lange Zeit so abgekühlt, so schiesst daraus eine Verbindung davon mit Wasser in Krystallen an, welche sich bei + 5° bis + 6° erhalten. Darüber schmilzt sie allmälig und scheidet Wasser ab. Das Oenanthal besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,529	14	73,684
Wasserstoff	12,291	28	12,281
Sauerstoff	14,180	2	14,035

$= C^{14}H^{28}O^{2}$. Das krystallisirte wasserhaltige besteht aus $\dot{H} + C^{14}H^{28}O^{2}$.

Gleichwie alle die Verbindungen, welche in die Klasse der Aldehyde gerechnet werden, so oxydirt auch das Oenanthal sich leicht, wobei es in wasserhaltige Oenanthsäure verwandelt wird. Man kann es nicht, nachdem man es mit Barytwasser geschüttelt hat, um freie Säure auszuziehen, in eine trockne Flasche giessen, ohne dass es nicht durch die Berührung mit der Luft die Eigenschaft wieder erhält, Lackmuspapier zu röthen. Aber diese Oxydation geschieht ungleichmässig und selten vollständig.

Salpetersäure bringt bei 0° eine unerwartete Veränderung hervor. Sie verändert nicht seine Zusammensetzung, sondern sie setzt die Bestandtheile zu einer krystallisirten Verbindung um. Schüttelt man es mit 2 bis 3 Theilen Salpetersäure bei 0°, so färbt sich die Flüssigkeit schwach rosenroth, welche Farbe bald wieder verschwin-

det, und giesst man dann nach 24 Stunden die Masse auf eine flasche Schale aus, stets an einem kalten Orte, so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Krystallisation, welche wie salpetersaures Ammoniumoxyd aussieht. Zuweilen erstarrt die Masse zu einem Magma von feinen Krystallen. Das Product ist weiss, geruchlos, hart, spröde, und röthet Lackmuspapier. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber es kann aus einer im Sieden gesättigten Lösung darin umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen schmilzt es, kocht bei + 230°, und es kann dann noch durch starke Abkühlung zum Krystallisiren gebracht werden. Lässt man es lange Zeit bei + 10° bis + 12° in der Luft liegen, so schmilzt es wieder, aber es erstarrt dann nicht mehr selbst nicht bei — 15°, wenn nicht die Kälte sehr lange unterhalten wird. Diese Modification kann *Metoenanthal* genannt werden.

Das geschmolzene Metoenanthal ist jedoch nicht in seinen früheren Zustand zurückgekehrt, indem es ganz geruchlos ist. Die Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak wirken nicht darauf. Diese Wirkung der Salpetersäure ist von derselben Natur, wie die der salpetrigen Säure auf Oelsäure bei ihrer Verwandlung in Elaidinsäure. Vielleicht entsteht die vorübergehende rothe Färbung durch eine geringe Oxydation auf Kosten der Salpetersäure, wodurch salpetrige Säure gebildet wird, welche das Uebrige umsetzt.

Salpetersäure verwandelt das Oenanthal in der Wärme mit Entwickelung von Stickoxydgas in Oenanthsäure. Aber dabei bilden sich gleichzeitig einige andere flüchtige fette Säuren und ein flüch-

tiges Oel, welches den Geruch des Zimmetöls hat, und welches damit überdestillirt, aber durch alkalisches Wasser und nachherige Rectification davon abgeschieden werden kann. Seine Quantität ist gering. Die neugebildete Oenanthsäure wurde allein und in Verbindung mit Basen untersucht und analysirt, um über ihre Natur sicher zu werden. Chromsäure, selbst im verdünntem Zustande, verwandelt das Oenanthal ebenfalls in Oenanthalsäure.

Salpetersaures Silberoxyd, gemengt mit Ammoniak, bildet mit Oenanthal ein weisses Magma, worin das Silber beim Erhitzen reducirt wird, was dann mit einem zähen, fetten, gelben Körper gemengt ist.

Concentrirte Kalilauge vereinigt sich unter Entwickelung von Wärme mit dem Oenanthal, so dass dieses seinen Geruch verliert und sich in ein nicht verseifbares Fett verwandelt. 1 Theil Oenanthal erhitzt sich, wenn man 5 Th. geschmolzenes Barythydrat in Stücken hineinlegt. Aether zieht dann ein Oel aus, welches die Consistenz eines fetten Oels hat, und welches nach Anis riecht. Es ist zu bedauern, dass die zurückbleibende Baryt-Verbindung nicht untersucht wurde.

Beim Behandeln des Oenanthals mit geschmolzenem Kalihydrat in höherer Temperatur bilden sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, oenanthsaures Kali und jene fettartige Masse, welche durch die Hitze eine dunkle Farbe bekommt.

Das Oenanthal absorbirt Ammoniakgas und krystallisirt damit; durch mehr wird es zähe und zuletzt flüssig. Dann haben sie sich zu gleichen Aequivalenten verbunden, werden aber durch Was-

ser wieder so geschieden, dass unverändertes Oenanthal oben auf schwimmt.

Doepping [1]) hat Untersuchungen über das rectificirte Bernsteinöl angestellt. E wurde zuerst mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, welche nichts auszog, darauf mit starker Kalilauge, welche ein wenig Kreosot auszog. Darauf wurde es destillirt. Das Sieden begann bei + 140° und der Siedepunkt stieg dann unaufhörlich. Besonders wurde aufgesammelt, was zwischen + 160° und + 170°, und was nachher zwischen + 170° und + 190° überging. Beide Portionen hatten gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung, nämlich dieselbe wie Terpenthinöl. Rectificirtes Bernsteinöl.

Es war ein farbloses, in der Luft unveränderliches Oel von 0,9928 specif. Gewicht bei + 10°, hatte den bekannten eigenthümlichen Geruch, war auflöslich in concentrirtem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Das specif. Gewicht des Gases konnte nicht bestimmt werden, weil es jedes Mal, wo es destillirt wurde, dieselben Veränderungen erlitt, mit Zurücklassung eines dunklen dicken Rückstandes, dem zufolge Doepping die Angaben von Pelletier und Walter über das specif. Gewicht dieses Oels in Gasform für unzuverlässig betrachtet. Mit Salzsäuregas geht es keine chemische Verbindung ein.

Dieses Oel wird durch concentrirte Schwefelsäure auf dieselbe Weise verändert, wie Terpenthinöl. Vermischt man sie abgekühlt, und setzt man die Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinzu, damit sich keine schweflige Säure

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. XIV, 239.

bildet, so trennen sie sich nachher, ein Theil des Oels hat sich mit der Säure zu einer dunklen Masse vereinigt und der andere Theil schwimmt oben auf. Aber dieser Theil riecht nicht mehr nach Bernsteinöl, sondern er hat einen andern angenehmen Geruch erhalten. Durch eine neue Behandlung desselben mit Schwefelsäure bleibt ein Theil davon in der Säure verharzt zurück, während eine andere, im Ansehen unverändert gebliebene Portion oben auf schwimmt, und diese Behandlung kann wiederholt werden, bis nichts mehr davon übrig ist. Dieses Oel siedet bei $+200^{0}$, aber es hat noch eine unveränderte Zusammensetzung und im Uebrigen dieselben chemischen Eigenschaften, wie das gewöhnliche Oel. Doepping erklärt Elsner's Succinenpion (Jahresb. 1844, S. 563) als vielleicht von einem Irrthum bei der Analyse herrührend, so dass er $3\frac{1}{4}$ Proc. Verlust für Sauerstoff genommen habe. Dieses Oel besitzt keine der Eigenschaften des Eupions und hat damit auch keine analoge Zusammensetzung.

Der Theil, welcher mit der Säure in Verbindung geblieben ist, kann durch Waschen mit warmem Wasser von Säure befreit werden, und er wird dann in Gestalt einer braunen schmierigen Masse erhalten, die beim Destilliren eine Portion dünnflüssiges Oel gibt, welches Schwefel zu enthalten scheint.

Benzin und dessen Verwandlung.

Bekanntlich oxydirt sich das Benzin, $C^{12}H^{12}$, das flüchtige Oel, welches durch trockne Destillation von benzoësaurer Kalkerde mit Kalkhydrat erhalten wird, durch Salpetersäure zu einem ölähnlichen, ätherartigen Körper, welcher aus $C^{12}H^{10}O$

$+ \ddot{N}$ besteht und welcher Nitrobenzid genannt wird. Mitscherlich, welcher diese Verhältnisse entdeckte, zeigte gleichzeitig auch, dass durch Behandlung des Nitrobenzids mit Kalihydrat in Alkohol ein flüchtiger, rother, krystallisirender Körper, das Stickstoffbenzid = $C^{12}H^{10} + N$, erhalten werden kann. Zinin [1]) hat nun gezeigt, dass wenn auch dieses das Endresultat ist, man doch durch die Behandlung des salpetrigsauren Benzidoxyds mit Kali in Alkohol Zwischenproducte von anderer Zusammensetzung erhalten kann.

Löst man 1 Th. salpetrigsaures Benzidoxyd in 8 bis 10 Th. starkem Alkohol auf, und setzt dann 1 Th. festes Kalihydrat hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit braunroth und erhitzt sich bis zum Sieden. Man schüttelt dann gut durch und erhitzt das Gefäss, so dass die Flüssigkeit einige Minuten lang im Sieden erhalten wird. Beim Erkalten setzt sie dann auf dem Boden eine Menge von gelben Krystallen ab, wovon die Lösung abgegossen wird. Die abgegossene Lösung wird dann durch Destillation concentrirt, bis sie sich in zwei Flüssigkeiten getheilt hat, von denen die obere braun und ölähnlich und die untere eine Wasser-Flüssigkeit ist, welche Kalihydrat, kohlensaures Kali und ein braunes, in Alkohol fast unlösliches Kalisalz enthält.

Die ölähnliche braune Flüssigkeit wird abgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach einigen Stunden ist sie dann zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen von derselben Art, wie

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXVI, 98.

die zuerst angeschossenen, erstarrt. Diese Krystalle werden ausgepresst und mit siedendem Alkohol umkrystallisirt. Ihre richtige Farbe ist schwefelgelb. Wollen sie ihre braune Farbe nicht verlieren so kann sie weggenommen werden, wenn man Chlor in ihre Lösung in warmem Alkohol leitet, wodurch sie zerstört wird, so dass die Krystalle dann rein anschiessen. Man erhält davon die Hälfte des Gewichts vom Nitrobenzid.

Diesen Körper nennt Zinin *Azoxybenzid*. Er krystallisirt in 4seitigen, glänzenden, schwefelgelben Nadeln, welche aus Aether 1 Zoll lang und ½ Linie dick erhalten werden können. Er hat weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei $+36^0$ und erstarrt krystallinisch, ist völlig neutral und wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0 und H = 12,5):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	72.57	12	72,60
Wasserstoff	5,27	10	5,04
Stickstoff	13,99	2	14,28
Sauerstoff	8,17	1	8,08

$= C^{12}H^{10}N^{2}O$. Eine wahrscheinlich richtige Vermuthung über die rationelle Zusammensetzung kann nicht aufgestellt werden. Man kann $NH^2 + C^{12}H^6O$, $C^{12}H^{10}N^2 + C^{12}H^{10}O^2$, $C^{12}H^{10} + \dot{N}$ aufstellen, wovon jedoch vielleicht keine richig ist.

Es verändert sich nicht durch Alkalien, verdünnte Säuren oder Chlor, nicht einmal in Alkohollösungen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brandgelber Farbe aufgelöst, und Wasser scheidet dann ein grünliches Oel daraus ab, welches bald nachher krystallisirt. Die Krystalle sind unverändertes Azoxybenzid, und die Farbe rührt

von einer geringen Portion eines neugebildeten grünlichen Harzes her. Das Wasser, womit die Lösung ausgefällt worden ist, scheint eine gepaarte Schwefelsäure zu enthalten.

Von rauchender Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Wärme und unter Bildung von rothen Dämpfen aufgelöst, und die Lösung setzt beim Erkalten zuerst gelbe Nadeln ab, und nachher erstarrt sie zu einer weichen Masse, von der man das Liquidum in einem mit Amianth verstopften Trichter ablaufen lässt. Dann wird sie auf einem Ziegelstein getrocknet. Aus einer Lösung in vielem, siedendem Alkohol setzen sich zuerst gelbe, glanzlose Nadeln in Büscheln ab, und darauf beim freiwilligen Verdunsten grosse, vierseitige Prismen von einem in Alkohol und in Aether leicht löslichen Körper. Diese beiden Körper sind noch nicht weiter untersucht worden, als dass sie sich in rauchender Salpetersäure auflösen, ohne dadurch weiter verändert zu werden.

Bei der trocknen Destillation gibt das Azoxybenzid ein öläbnliches, rothbraunes Destillat, welches in der Vorlage butterähnlich erstarrt. Es ist ein Gemenge von Stickstoffbenzid und Anilin, welche durch verdünnte Schwefelsäure getrennt werden können, wobei eine Lösung von schwefelsaurem Anilin erhalten wird, während festes Stickstoffbenzid zurückbleibt. Am Ende der Destillation wird das letztere ohne Einmengung von Anilin in Krystallen sublimirt erhalten.

Untersuchungen von Pflanzen und Theilen derselben.

Die Wurzel vom Laurus Sassafras ist von Reinsch[1]) analysirt worden, welcher einem der

1) Buchn. Repert. Z. R. XXXIX, 180.

darin gefundenen Bestandtheile, der jedoch nichts anderes als ein Gerbsäure-Absatz zu sein scheint, den Namen *Sassafrid* gegeben hat. Duval[1]) hat die Cascarillrinde analysirt. Die Rinde von Buena hexandra, die sogenannte China nova Brasiliensis ist von Büchner d. Ae.[2]) untersucht worden. Sie enthält kein Pflanzenalkali, aber viele Chinagerbsäure und ausserdem Chinaroth und Chinovasäure. Winckler[3]) hat China Jaen fusca analysirt. Sie enthält Aricin (Chinovatin) und chinasaure Kalkerde, beide in geringer Quantität. Die Blätter von Mikania Guaco und von Eupatorium cannabinum sind von Pettenkofer[4]) analysirt worden. Müller[5]) hat Versuche mit Calycanthus floridus angestellt. Er fand einen Farbstoff, welcher von Alkohol und Aether mit rother Farbe ausgezogen wird, die aber bald in Alkohol in Gelb und in Aether in Grün übergeht. Säuren, vor allen Schwefelsäure, stellen die carmoisinrothe Farbe wieder her. Sphaerococcus confervoides ist von Herzog[6]), und Polytrichum formosum von Reinsch[7]) analysirt worden. Das vegetabilische Gebilde, welches sich aus verschiedenen, besonders warmen Wassern am Fusse der Pyrenäen absetzt und welches den Namen Baregin erhalten hat, ist von O. Henry[8]) jodhaltig

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 91.
2) Buchn. Repert. Z. R. XXXIX, 305.
3) Das. XLI, 145.
4) Das. XXXVI 314.
5) Archiv d. Pharm. XL, 146.
6) Das. S. 142.
7) Jahrb. d. Pharmac. X, 298.
8) Journ. de Pharm. et de Ch. VII, 15.

gefunden worden. In den Blumen von Anthemis nobilis hat Schindler[1]) eine flüchtige Säure gefunden, welche der Valeriansäure sehr ähnlich ist. Aus den Samen von Lactuca sativa hat Righini[2]) Thridacium mit Alkohol ausgezogen. Der Mais ist von Boussingault[3]) analysirt worden. Carty[4]) hat den Brand des Waizens untersucht. In den grünen Wacholderbeeren hat Witting[5]) Stärke gefunden. Die Milch des Kuhbaums ist von Heintz[6]) untersucht worden. Er fand darin 42,7 Proc. fester Bestandtheile. Die Milch enthält in 100 Theilen:

Wasser	57,3
Albumin	0,4
Wachs = $C^{55}H^{66}O^{3}$	5,8
Harz = $C^{35}H^{58}O^{7}$	31,4
Gummi und Zucker	4,7
Feuerbeständige Salze	0,4

Asche der Pflanzen.

Es ist eine grosse Anzahl von Aschen verschiedener Pflanzen analysirt worden. Rüling[7]) hat die Asche von Matricaria chamomilla, Anthemis arvensis, Centaurea Cyanus, Agrostemma Gythago, Chelidonium majus und Acorus Calamus analysirt. Die Asche der Rinde von Tilia europaea hat Hoffmann[8]) analysirt. Stenhouse[9])

1) Archiv d. Pharm. XLI, 32.
2) Journ. de Ch. med. Sept. 1845. p. 475.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 468.
4) Phil. Mag. XXVI, 189.
5) Archiv d. Pharm. XLI, 296.
6) Poggend. Ann. LXV, 240.
7) Ann. der Chem. u. Pharm. LVI, 122.
8) Das. S. 125.
9) Phil. Mag. XXVII, 533.

hat die Asche des Zuckerrohrs aus Ostindien untersucht. Sie ist merkwürdig wegen eines Gehalts an Phosphorsäure, welcher von 3 bis zu 13 Proc. steigt. Eine bemerkenswerthe Vernachlässigung ist, dass der Kieselsäure-Gehalt dabei mit eingemengtem Sand zusammengeworfen und als solcher abgezogen worden ist. Die Asche der Weinrebe, welche eben so reichlich Phosphorsäure enthält, ist von Hruschauer[1]) untersucht. Derselbe[2]) hat auch die Asche von Maisstroh analysirt, welche ebenfalls reich an Phosphorsäure ist. Die Asche des Ulmenholzes ist von Wrighton[3]), die von Vogelkirschen (Prunus avium) von Engelmann[4]), die von Eichenholz (Quercus Robur) von Deninger[5]), die der Krappwurzel aus dem Elsass von demselben[6]), die des seeländischen Krapps von May[7]), die von Roggen und Waizen von Erdmann[8]), die des weissen und schwarzen Senfs von James[9]), die der Samen von Fagus silvatica, Madia sativa, Datura Stramonium, Pyrus Cydonia und Citrus medica von Souchay[10]), die von Secale cornutum von Engelmann[11]), und die von Fucusarten von Goedechens[12]) und James analysirt worden.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIV, 331.
2) Das. S. 336.
3) Das. LIV, 341.
4) Das. S. 342.
5) Das. LIV, 343.
6) Das. S. 344.
7) Das. 346.
8) Das. S. 355.
9) Das. S. 347.
10) Das. S. 348.
11) Das. S. 350.
12) Das. S. 350. 352.

Thierchemie.

Bevor ich die Arbeiten in der eigentlichen Thierchemie mittheile, will ich mit einigen Worten einer Untersuchung von Reichenbach erwähnen, von welcher zwar nicht gesagt werden kann, dass sie der Chemie angehöre, aber worin er für eine Menge physischer und chemischer Verhältnisse bei einem gewissen Zustande des Nervensystems ein Reagens sucht, welches in seiner Empfindlichkeit alle anderen übertreffe; auch haben Liebig und Wöhler in ihren Ann. d. Chem. u. Pharm. dieser Untersuchung auf den Wunsch des Verf. zwei Supplementhefte gewidmet. Nervensystem.

Bekanntlich gibt es im Nervensystem einen eigenthümlichen Krankheits-Zustand, bei welchem der damit Behaftete theils von selbst in Sonnambulismus fällt, theils künstlich in einen solchen versetzt werden kann. Den letzteren pflegt man höchst uneigentlich *thierischen Magnetismus* zu nennen. Die Ansichten über das wirkliche Vorhandensein desselben sind getheilt gewesen, und sind es auch noch. Entweder hat man von seiner Wirklichkeit eine solche Ueberzeugung gefasst, dass man bereit ist, alles zu glauben, was darüber angegeben wird, selbst das Ungereimte und physisch Unmögliche, oder man verwirft alles

entweder als Irrthümer oder als absichtliche Betrügereien. Die Klügsten beobachten Stillschweigen. Dass aber allem diesem etwas Wahres zu Grunde liege, kann jedoch von Niemand in Abrede gestellt werden, welcher es der Mühe werth hält, Thatsachen in Erfahrung zu bringen. Aber besonnene Untersuchungen und zuverlässig bewiesene Resultate stehen in dieser Frage noch zu wünschen, worin Aberglaube und mangelhafte oder keine Prüfungen fast alle Forschungen bis zu einem Grade begleiten, dass es besonnene Naturforscher bis jetzt für am richtigsten gehalten haben, den Gegenstand ohne alle Aufmerksamkeit zu lassen und sich nicht damit zu befassen.

Inzwischen ist es gewiss, dass die Erfahrung in allen Richtungen oft Verhältnisse herausstellt, welche unbegreiflich aussehen, und über die man am leichtesten hinauskommt, wenn man sie für Erdichtungen oder für Irrthümer erklärt. Aber dies ist nicht der richtige Weg, und es ist eben so gut erforderlich zu beweisen, dass das, was man als falsch betrachtet, auch falsch ist, wie zu beweisen, dass das Wahre auch Wahrheit ist. Der wahre Naturforscher scheut sich vor keinem von beiden.

Wer erinnert sich nicht der Geschichte der Meteorsteine, welche wir erlebt haben. Wie gross war nicht die Anzahl derer, welche ältere und neuere Berichte über ihren Herabfall vom Himmel für eine Erdichtung und unrichtige Beobachtung erklärten. Als Howard in der Royal Society in London die erste gründliche Untersuchung über diesen Gegenstand vortrug, war der berühmte Genfer Naturforscher Pictet gegen-

wärtig, welcher dann auf seiner Rückreise nach Genf über Paris einen Bericht darüber in der Franz. Acad. d. Wiss. erstattete. Aber da dieses in Ausdrücken geschah, welche Ueberzeugung aussprachen, so wurde er von Laplace unterbrochen mit dem Ausdruck: „Wir haben über diesen Gegenstand Sagen genug", und Pictet musste schliessen. Wenige Jahre nachher bestätigten die eignen Deputirten der Academie, dass im Depart. L'Aigle auf ein Mal mehr als 2000 Meteorsteinstücke herabgefallen seien.

Reichenbach nimmt an, dass sich bei Personen, welche in Somnambulismus fallen können, das Nervensystem in einem krankhaften Zustande von grösserer Empfindlichkeit befinde, als im gesunden, so dass Einflüsse darauf einwirken und empfunden werden, die Gesunde nicht wahrnehmen und für diese sind, als wenn sie gar nicht existirten, ungefähr so, wie oft Thiere durch Laute und Geruch geführt werden, welche die Organe beim Menschen für diese Sinne nicht zu entdecken vermögen. Er nennt diese Personen sensitive, und er hat ihre Empfindungen durch äusserlich einwirkende Umstände zu studiren gesucht, ohne sich jedoch mit den, diesem Zustande angehörenden physiologischen Phänomenen zu befassen, welche unter dem gemeinschaftlichen Ausdruck thierischer Magnetismus zusammengefasst werden. Vor allen hat er den Einfluss der Dynamide auf sensitive Personen studirt, die Angaben von verschiedenen Individuen aufgezeichnet und verglichen, und aus deren Uebereinstimmung den Schluss gezogen, dass die sensitiven Personen einerlei Empfindungen davon haben, welche

für ihn und für andere Menschen mit gesundem Nervensystem unbemerkbar sind, und er glaubt, auf diesem Wege zu einer ausgedehnteren Kenntniss der Phänomene der Dynamide gekommen zu sein, als sie auf dem gewöhnlichen Wege durch unsere gesunden Sinne zugänglich ist. So glaubt er durch ihr übereinstimmendes Zeugniss ausgemittelt zu haben, dass sie einen Einfluss von der magnetischen Polarität erkennen, dass dieses Gefühl vom Nord- und vom Südpol verschieden ist, und dass sie bestimmt zu erkennen geben, wenn der gegen sie gerichtete Pol gewechselt wird, wiewohl sich der Magnet in einem, und die sensitive Person in einem anderen Zimmer befindet. Im Dunkeln sehen sie ein von den Polen ausströmendes schwaches Licht, welches er nach ihrer Aussage abgebildet hat. Er hat gefunden, dass sensitive Personen, welche unruhig schlafen wenn das Bett in einer Richtung von Norden nach Süden steht, einen ruhigen Schlaf bekommen, wenn man ihr Bett nach Osten und Westen stellt, was dann von dem Einfluss herrührt, welchen die magnetische Polarität auf sie ausübt. Grössere Krystalle haben mit ihren verschiedenen Enden auf sie einen ungleichen Einfluss, welchen sie, um einen Begriff von der Verschiedenheit dessen zu geben, was sie empfinden, mit Kälte und Wärme vergleichen. Selbst haben elektropositive und elektronegative Körper einen ungleichen Einfluss auf sie, so dass sie dieselben richtig unterscheiden, ungeachtet alle mit einer gleichen Hülle umgeben waren. Es ist hier nicht meine Absicht, aus Reichenbach's Resultaten einen Auszug mitzutheilen, was ausserhalb meinem Zweck liegen

würde, sondern ich will die Naturforscher nur auf seine Bemühungen aufmerksam machen, bei denen er zuweilen dasselbe Schicksal erfuhr, wie ich vorhin von Pictet anführte. Der Gegenstand verdient von mehreren, von so vielen, als dazu Gelegenheit haben, ergriffen und die Resultate mit der strengsten Consequenz beurtheilt zu werden. Wer dergleichen Untersuchungen anstellt, befindet sich nämlich in derselben Lage, wie ein Richter, welcher ein begangenes Verbrechen ausforschen soll, das er nicht selbst mit angesehen hat, sondern das er in seinen Einzelheiten durch Aussagen der Zeugen herausbringen muss. Der Naturforscher bedarf hier derselben Listigkeit im Ausfragen, derselben Abwesenheit einer vorgefassten Meinung, und derselben strengen Prüfung der verschiedenen Aussagen, wie der Richter, und läuft auch, gleichwie dieser, Gefahr, durch vorgefasste Meinungen, durch unzuverlässige oder listige Zeugnisse und durch eine leichtsinnige Auffassung irre geführt zu werden. Diese Forschung gehört also wegen der Gefahr vor Irreführung zu den schwierigsten, welche ein Naturforscher übernehmen kann, und man muss den Muth anerkennen, dass ein Naturforscher, der bemerkt hat, dass Etwas darin zu erforschen ist, und welcher einen geachteten Namen in der Wissenschaft zu bewahren hat, den Vorurtheilen, der Kurzsichtigkeit, dem Eigendünkel und selbst dem Hohn Trotz zu bieten wagt, um seinen Zweck zu verfolgen. Ein Forschungsgegenstand muss nicht deshalb verlassen werden, weil er schwierig zu erreichen steht, oder weil er von der Gegenwart mit Unrecht übersehen oder verachtet wird.

Elektrische Ströme in den Nerven der Thiere.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 867, Matteucci's fortgesetzte Untersuchungen an, welche die Ansicht bestätigen sollen, dass die Nerven in Folge eines elektrischen Stroms wirken. Matteuci hat mich in einem privatim mitgetheilten Schreiben darauf aufmerksam gemacht, dass er keineswegs glaube, dass sich die Sache so verhalte, d. h. dass die Nerven bei einem *lebenden* Thiere durch einen elektrischen Strom wirken. Bei den Versuchen, welche er und Longet gemeinschaftlich bei einem lebenden Pferde anstellten, wobei Anstalten getroffen waren, um ein solches Verhalten zu entdecken (Ann. d. Ch. et de Phys. XXII, 580), wurde das Endresultat so, dass mit den dazu angewandten Instrumenten kein elektrischer Strom entdeckt werden konnte. Ich muss bei dieser Gelegenheit offen bekennen, dass ich, geführt durch mein eignes Urtheil über die Resultate, zu welchen mir seine Versuche zu führen schienen, seine Schlüsse unrichtig aufgefasst, und die Schluss-Ansicht der oben citirten Abhandlung ganz übersehen habe, worin er deutlich ausdrückt, dass er sich durch seine Versuche berechtigt halte zu schliessen, dass kein durch gewöhnliche Instrumente entdeckbarer Strom in den Nerven lebender Thiere vorhanden sei. Im Uebrigen glaubt er, dass ich in meinen Jahresberichten gar zu wenig Werth auf seine Untersuchungen gelegt habe und dass ich sie lieber hätte ganz übergehen sollen, als sie mit einer solchen Gleichgültigkeit anzuführen. Zu meiner Rechtfertigung gegen diesen Tadel habe ich nichts weiter anzuführen, als dass der am erwähnten Orte von mir gebrauchte Ausdruck „*dass der*

Gegenstand dieser Versuche von hohem physiologischem Interesse sei," gewiss keine Geringschätzung einzuschliessen scheint.

Thierische Wärme.

Liebig [1]) hat eine Uebersicht von dem Verhältnisse mitgetheilt, zwischen der Wärme, die ein lebendes Thier entwickelt, und dem Sauerstoff, welchen das Thier aus der Luft verzehrt, und in Folge dieser Uebersicht findet er, dass sie so übereinstimmen, um als ein Beweis für den Satz angesehen werden zu können, dass die einzige Quelle der thierischen Wärme die Wärme-Entwickelung durch Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Sauerstoff sei. Der Zweck dieser Berechnung ist darzulegen, dass das Resultat, zu welchem Dulong und Despretz bereits vor Jahren gekommen sind, dass wenn alle Kohlensäure, welche beim Athmen weggeht, bei ihrer Bildung eben so viel Wärme entwickelt hat, als wenn sie durch Verbrennung von Kohle in Sauerstoffgas gebildet wird, und dass wenn der Sauerstoff, welcher darüber hinaus verschwindet, Wasser gebildet hat mit derselben Entwickelung von Wärme, wie wenn Wasserstoffgas in Sauerstoffgas verbrennt, die auf diese Weise entwickelte Wärme doch nicht völlig ausreicht, den Wärme-Verlust völlig zu ersetzen, welchen ein Thier in gleicher Zeit durch das umgebende Medium erleidet. Liebig bemerkt, dass die Wärme-Quantitäten, auf welche Dulong seine Berechnung gründete, hergeleitet aus Lavoisier's und Laplace's Versuchen zu niedrig seien, und wendet an deren Stelle

---

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LIII, 77.

neuere Resultate an, welche höhere Werthe gegeben haben. 1 Gramm Kohle hatte bei älteren Versuchen 7237, und 1 Liter Wasserstoffgas 3851 Wärme-Einheiten hervorgebracht. Vergleichen wir diese Zahlen mit dem im Vorhergehenden (S. 24) angeführten: 3120 Wärme-Einheiten für 1 Liter Wasserstoffgas, und 7714 W. E. für 1 Gramm Kohle, so zeigt sich das erstere in Dulong's Berechnung zu niedrig und das letztere zu hoch. Liebig geht Dulong's und Despretz spätere Wärme-Bestimmungen durch, welche den zuletzt angeführten Zahlen sehr nahe kommen. Aber er begnügt sich nicht damit, sondern er zieht aus Dulong's unvollendeten Versuchen über die Wärme-Entwickelung beim Verbrennen von Alkoholgas und Aethergas den Schluss, dass 1 Grm. Kohle 8558 Wärme-Einheiten entwickele, was offenbar ungefähr um 850 zu viel ist. Ausgerüstet mit der Zahl 8558 Wärme-E. für 1 Gramm Kohle, und 34792 für 1 Gramm Wasserstoff, was ebenfalls ein wenig zu viel ist, rechnet er Dulong's und Despretz's Versuche über die thierische Wärme-Entwickelung durch, und bekommt dann wenige Fälle, in welchen die Wärme von der angenommenen Verbrennung den Wärme-Verlust des Thiers um 1 oder 2 Procent übersteigt, aber in den meisten Fällen werden einige Procente darunter erhalten, bei einigen selbst bis zu 16 Procent. Frägt man nun: was beweist Liebig's Rechnung? so kann die Antwort niemals eine andere werden, als dass, wenn mit einem Berechnungsgrund, bei dem die Wärme-Quantität von der Verbrennung der Kohle um $\frac{1}{9}$ zu hoch angenommen worden ist, das Resultat in

den meisten Fällen niedriger wird als der Wärme-Verlust des Thiers in einer Zeit, dieses auf's Klarste darlegen muss, dass diese hypothetische Wärmequelle unzureichend ist.

Ausserdem ist es auch nur eine Hypothese und aller Wahrscheinlichkeit nach eine ganz falsche Hypothese, dass wenn Kohle aus einer organischen Verbindung auf nassem Wege auf Kosten der Luft zu Kohlensäure oxydirt wird, eine eben so grosse Anzahl von Wärme-Einheiten entwickelt werden, als wenn sie sich im ungebundenen Zustande mit Sauerstoff vereinigt. Versuche darüber sind *niemals* angestellt worden, so dass alle Erfahrung fehlt. Aber wenn wir aus der Verbrennung von Verbindungen, z. B. von Sumpfgas, Elaylgas und Terpenthinöl (Vergl. S. 26) einen Schluss ziehen dürfen, so fällt sie bedeutend vermindert aus. Die Benennung *Probabilitäts-Theorie* für die Erklärung, dass eine Verbrennung oder Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser die einzige Ursache der thierischen Wärme sei, ist also nichts weniger als verdient, sie muss eine *offenbar falsche Theorie* genannt werden.

Athmen. Das Blut enthält absorbirtes Sauerstoffgas.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 879, einige Einwürfe an, welche von Gay-Lussac gegen die Schlüsse gemacht worden sind, welche Magnus aus seinen Versuchen gezogen hat, dass das Blut Sauerstoff absorbirt und Kohlensäuregas abdunstet, und wie Magnus gezeigt hat, dass sich Gay-Lussac's Einwürfe auf eine unrichtige Auslegung seiner Versuche gründen. Gay-Lussac hatte nämlich vermuthet, dass die Luft-Quantitäten, welche Magnus aus dem

Blute auszog und untersuchte, den ganzen Gehalt davon ausgemacht hätten, was dagegen der Letztere in Abrede stellt. Um aber in diesem Punkt keine Unsicherheit übrig zu lassen, so hat Magnus[1]) seine Versuche mit dem Blute von mehreren Thierarten wiederholt, um so genau wie möglich zu bestimmen, wie viel Sauerstoffgas und Kohlensäuregas das Blut aufnehmen kann. Dies geschah durch Schütteln des Bluts mit atmosphärischer Luft, was so oft wiederholt wurde, bis es keinen Sauerstoff mehr aufnahm und keine Kohlensäure mehr abgab, und durch Schütteln eines bestimmten Volums des so mit Sauerstoffgas gesättigten Bluts mit vollkommen reinem Kohlensäuregas, bis nach mehreren Wiederholungen kein Sauerstoffgas durch die Kohlensäure mehr ausgetrieben wurde. In Betreff der genaueren Vorkehrungen muss ich auf die Abhandlung verweisen, und ich füge nur hinzu, dass es ihm glückte, das bei diesen Versuchen beschwerliche Schäumen des Bluts durch einen geringen Zusatz von Oel zu verhindern, welches auf der Oberfläche schwimmend den Schaum vernichtete. Wiewohl verschiedene Versuche keine vollkommen übereinstimmende Resultate gaben, so kamen sie doch einander hinreichend nahe, um sich einander zu bestätigen und zu zeigen, dass das Blut sowohl von Sauerstoffgas als auch von Kohlensäuregas bedeutend mehr aufnehmen kann, als reines Wasser unter denselben Umständen. Die Versuche gaben niemals unter 10 und niemals über 12,5 Proc. vom Volum des Bluts an

---

1) Poggend. Ann. LXVI, 177.

Sauerstoffgas, und niemals unter 1,7 oder über 3,3 Proc. Stickgas. Diese bleiben bei der Aufnahme des Kohlensäuregases von Kalihydrat übrig, und der Gehalt an Sauerstoffgas darin wurde durch Verbrennung mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Blut konnte Kohlensäuregas bis zum 1,54fachen Volum aufnehmen.

Was 12,15 Proc. Sauerstoffgas vom Volum des Bluts anbetrifft, so ist dies nicht die grösste Quantität, welche das Blut aufnehmen kann, sondern es ist dies die Quantität, welche das Blut aus einem so gemengten Gas, wie die atmosphärische Luft, absorbirt, wo die gleichzeitig aufgenommenen Gase für einander die Capacität des Bluts auf die bekannte Weise vermindern. Blut, welches durch Schütteln mit Kohlensäuregas so viel wie möglich von seinem Gehalt an sowohl Sauerstoffgas als auch Stickgas befreit worden ist, und aus welchem dann durch Schütteln mit erneuerten Quantitäten atmosphärischer Luft alles Kohlensäuregas wieder ausgetrieben worden war, enthielt 16 Procent von seinem Volum Sauerstoffgas.

Diese Versuche bestätigen also vollkommen die Resultate, welche Magnus aus seinen älteren Untersuchungen (Jahresb. 1839, S. 551) gezogen hatte, dass nämlich in den Lungen während des Athmens keine Oxydation stattfindet, sondern dass das Blut Kohlensäure abdunstet und Sauerstoff aufnimmt. Dadurch wird über die Ansichten von der Verwandlung des Bluts viele Klarheit verbreitet. Das mit Sauerstoffgas gesättigte Blut wird von den Pulsadern in die Capillargefässe geführt, worin alle organisch-chemischen Verwandlungen der Bestandtheile des Bluts ihren Anfang

nehmen, und worin das berührende Gewebe durch seinen katalytischen Einfluss, und wahrscheinlich unter einer bestimmten Mitwirkung des Nervensystems, die Verwandlungsweise, welche stattfinden soll, bestimmt, und da wahrscheinlich wenige von diesen Verwandlungen ohne Abscheidung von Kohlenstoff (häufig auch von Wasserstoff, zuweilen von freiem Stickgas) stattfinden, so führt das Blut den Sauerstoff mit, welcher dabei erforderlich ist, um diese Grundstoffe zu oxydiren, welche nachher in der neuen Form durch die Blutadern weiter forteilen. Zufolge der Berechnungen nach dem Luftwechsel während des Athmens und nach der Quantität von Blut, welche in einer bestimmten Zeit durch die Lungen geht, und welche bei verschiedenen Individuen ungleich ist, kommt man zu dem approximativen Resultate, dass bei der Rückkehr des dunklen Bluts zu den Lungen, ungefähr die Hälfte oder ungefähr 5 Proc. von dem freien Sauerstoffgase während des Kreislaufs verwandt sind und erneuert werden, indem das hinzugekommene Kohlensäuregas abdunstet. Dies letztere geschieht offenbar nicht nach dem einfachen Gesetze für die Auswechselung zwischen gemengten Gasen in einer Flüssigkeit und der Luft, von der sie berührt wird, da ein wenig mehr Sauerstoffgas aufgenommen wird, als Kohlensäuregas abdunstet, was ganz umgekehrt stattfinden müsste. Dabei wirkt also noch ein anderer Umstand mit, welcher vielleicht in der eignen Art liegt, in welcher das Blut der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Aber dieser Umstand ist noch nicht erforscht worden. Es ist klar, dass wenn ein Thier Sauer-

stoffgas einathmet, das Blut dieses Gas auflöst bis zum Maximum und dass es dieses dann in einem so grossen Ueberschuss umherführt, dass dieser nicht verbraucht wird, sondern das das Blut in den Venen mit Eigenschaften des arteriellen zurückkommt.

Marchand [1]) hat Untersuchungen über das Verhalten des Bluts zu Sauerstoffgas angestellt, welche Magnus' Erfahrungen bestätigen. Marchand schied aus dem venösen Blute eines Hundes Sauerstoffgas ab. Ich führe nicht die Methode an, dies zu bewerkstelligen, was meinen schon zu langen Bericht verlängern würde.

Er fand ferner durch gut ausgeführte Versuche, dass wenn man zuerst durch andere Gase, z. B. durch Wasserstoffgas, und nachher durch Auspumpen, das Blut völlig von Kohlensäuregas befreit, man es durch Einleiten von Sauerstoffgas in arterielles Blut verwandeln kann, und dass man dann, wenn es so viel Sauerstoffgas aufgelöst hat, als es aufnehmen kann, einen Strom von Sauerstoffgas hindurch leiten kann, ohne dass im Laufe von mehreren Stunden das davon weggehende Sauerstoffgas, wenn man es in Barytwasser leitet, kohlensauren Baryt niederschlägt. Daraus folgt also, dass die Neigung des Fibrins zur Oxydation und Bildung von Kohlensäuregas, welche J. Scheerer (Jahresb. 1843, S. 537) angegeben hat, und welche erst nach 10 bis 12 Tagen ihr Maximum erreichte, eigentlich nur als ein eintretendes Zerstörungs-Phänomen zu betrachten ist, dessen Richtigkeit auch Marchand erfahren hat, besonders wenn das Fibrin stark mit Wasser aufgeweicht war;

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXV, 385.

aber dies gehört durchaus nicht zu den Processen, welche zwischen dem Blute und der Luft stattfinden.

Marchand fand ausserdem, dass, wenn das Blut Sauerstoffgas so wie auch Kohlensäuregas auflöst, sich eine geringe Erhöhung in der Temperatur einstellt, aber nur zu einem unbedeutenden Bruch von 1 Grad, und vielleicht wäre darin die Ursache des Temperatur-Unterschiedes zu suchen, welchen man in dem Blute gefunden hat, welches von den Lungen ausgeht, und dem welches dahin zurückkehrt, was auch gewöhnlich nicht bis zu 1 Grade steigt.

Bei niedrigen Wärmegraden geht mehr Kohlensäuregas durch das Athmen weg als bei höheren.

Letellier[1]) hat Versuche über die Quantität von dem Kohlensäuregas angestellt, welches in einer bestimmten Zeit durch das Athmen weggeht, wenn das Thier mit Luft von verschiedenen Wärmegraden umgeben wird. Diese Versuche scheinen genau und gut ausgeführt und ihre Resultate zuverlässig zu sein. Ihr allgemeines Resultat besteht darin, dass je höher die Temperatur der Luft ist, und je weniger die Wärme beträgt, welche der thierische Körper durch ihren Einfluss verliert, desto geringer der Gehalt an Kohlensäuregas in der ausgeathmeten Luft ist, und sehr wenige Thiere vertragen auf längere Zeit einige Grade über ihren natürlichen Wärmegrad. Ist die Luft diesem nahe, so befinden sie sich immer schlecht, und kein Thier hielt + 43° aus, ohne dadurch getödtet zu werden; manche starben schon durch + 40° oder selbst durch + 38°,5. Als Probe der Veränderungen des ausgeathmeten Kohlensäuregases mit dem Wärmegrad mögen folgende Resultate

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 478.

angeführt werden, welche ausweisen, wie viel Grammen Kohlensäuregas bei 3 verschiedenen Wärme-Verhältnissen im Laufe einer Stunde ausgeathmet werden:

	Bei 0°	Zwischen +15° u. +20°	Zwischen +20° u. +30°
Ein Canarienvogel	0,325	0,250	0,190
Eine Turteltaube	0,974	0,684	0,366
Zwei Mäuse	0,531	0,498	0,268
Ein Meerschwein	3,006	2,080	1,453

Das Resultat dieser Versuche stimmt ganz mit der Liebig-Dumas'schen Theorie überein, nach welcher das Blut gewisse Bestandtheile enthält, welche Brennstoffe sind, und von denen im Körper mehr verbrannt werden muss, wenn er sich in einer kälteren Umgebung befindet und er seine Temperatur behalten soll. Die Versuche scheinen inzwischen auszuweisen, dass die Verwandlung während des Blut-Umlaufs von einer Wärme-Entwickelung begleitet ist, dass diese Verwandlung eine Normal-Temperatur hat, worin sie am raschesten stattfindet, und worin sie zur Erhaltung des Wärmegrades des Körpers auf diesem Punkte beizutragen vermag, dass aber, wenn er im Geringsten überschritten wird, die chemische Verwandlung langsamer geschieht, so dass sie dadurch ein Moderator für die thierische Wärme innerhalb der Grenzen von 1 oder 1½ Grad wird.

Letellier hat auch das Verhältniss der Wasser-Abdunstung bestimmt, was ich hier als einen rein physiologischen Gegenstand übergehe.

Scharling [1]) hat eine Vergleichung zwischen

1) Det Kongl. Danske Vidensk. Selskabs Naturvidensk. og Mathem. Afhandl. XI, 379. — Journ. f. pract. Chem. XXXVI, 454.

seinen und Andral's und Gavarret's Versuchen (Jahresb. 1845, S. 363) über die Kohlensäuregas-Entwickelung während des Athmens mitgetheilt, um zu zeigen, wie gut diese Versuche übereinstimmen, wiewohl sie auf eine sehr ungleiche Weise angestellt worden sind. Folgende Uebersicht gibt das Verhältniss an; die Quantität ist das Gewicht von Kohlensäure, welche beim Athmen im Verlauf 1 Stunde erhalten wurde (von 1 bis 2 Uhr Mittags):

	Scharling.	Andral u. Gavarret
Ein Mann von 28 Jahren	11,367	12,4
„ „ „ 16 „	10,819	10,2
„ Knabe „ 9 „	6,246	5,9
„ Mädch. „ 19 „	8,044	7,0
„ „ „ 10 „	6,072	6,0

Eine bessere Uebereinstimmung kann nicht erwartet werden, wenn man sich erinnert, dass die Versuche mit verschiedenen Individuen angestellt worden sind, welche nicht von gleicher Körpergrösse sein konnten.

Scharling sucht darauf mit factischen Angaben darzulegen, dass Liebig's Angabe, nach welcher in den heissen Luftstrichen viel weniger gegessen werden soll, als in den temperirten und kalten, weil ihr Blut weniger Brennmaterial bedürfe um sich warm zu erhalten, keineswegs Stich halte, sondern dass man in den ersteren häufig mehr, aber im Allgemeinen eben so viel, verzehrt, als in den temperirten Luftstrichen.

Hannover [1]) hat Versuche über die Ent-

1) De quantitate relativa et absoluta acidi carbonici ab homine sano et aegroto exhalati. Auct. Ad. Hannover. Havniae 1845.

wickelung von Kohlensäuregas beim Athmen in Krankheitsfällen mitgetheilt, nach einem dabei vollständig ausgeführten Tagebuche für jeden Tag. Die allgemeinen Resultate davon sind 1) dass Frauen welche an Chlorosis (Bleichsucht) leiden, mehr Kohlensäuregas ausathmen, als gesunde; 2) dass bei Phtisis (Lungensucht) sowohl von dem männlichen als auch weiblichen Geschlechte bedeutend weniger Kohlensäure ausgeathmet wird, als im gesunden Zustande, dass aber 3) in der Bronchitis chronica die Quantität fast eben so ist, wie im gesunden Zustande.

Alkali im Blute.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1845, S. 661, mit einigen Worten der Untersuchungen von Enderlin, welche zeigen sollten, dass das Blut kein Alkali enthalte, gegründet darauf, dass wenn die Asche des Bluts hinreichend stark gebrannt wird, sie nicht mit Säuren braust. Dies kommt davon her, dass, wenn in der Asche viel phosphorsaures Natron enthalten ist, in einer hinreichenden Hitze $Na^3\ddot{\overline{P}}$ entsteht und die Kohlensäure aus dem Alkali ausgetrieben wird, ein Umstand, den Jeder leicht einsehen kann. Golding Bird [1]) hat jedoch geglaubt, dass dieses durch Versuche geprüft werden müsse, und er brannte daher ein Gemenge von 9 Theilen phosphorsaurem Natron mit 4 Th. essigsaurem Natron, beide wasserfrei, in guter Rothglühhitze $\frac{1}{4}$ Stunde lang, und bekam dadurch dasselbe Salz, welches nicht mit Säuren brauste, womit er zeigt, wie falsch das Resultat ist, was Enderlin aus seinen Versuchen zog.

1) Phil. Mag. XXVI, 532.

Bioxyprotein im Blute.

Ludwig [1]) gibt an, dass er Bioxyprotein auf folgende Weise aus Blut erhalten habe: Man erhitzt gepeitschtes und von Fibrin befreites frisches Blut bis zum Coaguliren unter starkem Umrühren, und presst das Coagulum stark aus. Das Liquidum, welches roth und alkalisch ist, wird so genau wie möglich mit Salzsäure gesättigt und darauf von Neuem ausgekocht, um völlig zu coaguliren. Es muss dadurch farblos werden, oder nur einen geringen Stich ins Braune behalten. Dann wird es filtrirt und mit der 4 bis 5fachen Volummenge 85procentigen Alkohols vermischt, welches blendend weisse Flocken daraus niederschlägt, welche durch Abgiessen gewaschen werden, weil sie fest ans Filtrum kleben und dieses verstopfen, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether, bis diese nichts mehr ausziehen. Sie sind nun Bioxyprotein, indem es die Zusammensetzung desselben hat, wenigstens in Betreff des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff; die übrigen Bestandtheile wurden nicht bestimmt. Es scheint gleichwie Albumin, seinen löslichen und seinen coagulirten Zustand zu haben. Der coagulirte Zustand wird durch Alkohol hervorgebracht. Aber dessen ungeachtet bleibt ein Theil Bioxyprotein in der mit Alkohol ausgefällten Flüssigkeit zurüch. Diese Untersuchung bedarf einer Wiederholung.

Ludwig erklärt, aber unrichtig, dass dieses der Körper sei, welcher den extractiven Theil des Bluts ausmache.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVI, 95.

Thierische Membranen.

Matteucci[1]) und Cima haben Versuche über das Phänomen der Endosmose und Exosmose mit thierischen Membranen angestellt, und haben dabei als allgemeines Resultat gefunden, dass, so lange sie frisch angewandt werden und noch keine Veränderung erlitten haben, dieses Phänomen von der einen Seite der Membran stärker ist als von der anderen, so dass, wenn man zwei im Uebrigen gleiche Versuche anstellt, aber bei denen die Membran umgekehrt ist, das Phänomen in der einen Richtung oft doppelt so stark sein kann, als in der anderen. Hat man aber die Membran erst trocken werden lassen, und weicht sie dann wieder auf, oder hat sie zu faulen angefangen, so hat diese Ungleichheit auf beiden Seiten aufgehört. In Betreff der Einzelheiten verweise ich auf die Abhandlung.

Muskeln von Mumien aus Peru.

v. Bibra[2]) hat die Muskelsubstanz einiger Mumien aus Peru untersucht, welche einer Zeit vor der Entdeckung Amerikas von Europäern anzugehören scheinen. Sie wurden von Muskeln vom Kopf und vom Schienbein eines Kindes ausgemacht. Er fand darin nach dem Trocknen bei + 100°

	vom Kopf	vom Schienbein.
Muskelfaser	37,8	32,9
Leimgebendes Gewebe .	24,4	28,8
Fett	—	19,7
Pflanzenharz	16,6	—
Huminähnlichen Stoff . .	18,2	18,6

Zur Vergleichung machte er eine Analyse der frischen Muskeln von einem Menschen:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 63.

2) Ann. d. Chem. und Pharm. LVI, 106.

Muskelfaser	60,81
Leimgebendes Gewebe	8,10
Fett	9,00
Lösliches Albumin, Hämatin . .	7,55
Extractive Stoffe	14,54

Was das *Pflanzenharz* anbetrifft, so scheint dieses deutlich von einer Zubereitung zum Schutz gegen Fäulniss herzurühren. Es enthielt in seiner Zusammensetzung keinen Stickstoff.

Der *huminartige Körper* wurde durch Wasser ausgezogen, wahrscheinlich in Gestalt von huminsaurem Natron, weil in der Asche von diesen Muskeln viel kohlensaures Natron enthalten war. Er wurde durch Säuren ausgefällt und war etwas löslich in Alkohol. Dass er ein Product von einer langsam fortgeschrittenen Vermoderung ist, kann nicht bezweifelt werden.

Die *Muskelfaser* war nach dem Auslaugen mit kaltem und siedendem Wasser, Alkohol und Aether bräunlich von einer geringen Einmengung des huminartigen Körpers. Sie löste sich in kaustischer Kalilauge auf und wurde daraus durch Säuren gefällt. Der gefällte Körper sah wie Protein aus, schien aber doch verändert zu sein. Er enthielt bedeutend mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als frisches Protein, und der Unterschied war grösser, als dass er einer geringen Einmengung von dem huminartigen Körper zugeschrieben werden könnte. Versuche, um mit Essigsäure unverändertes Fibrin auszuziehen, scheinen nicht angewandt zu sein.

Das *leimgebende Gewebe* war hier nicht allein in grösserer Menge vorhanden, sondern es löste sich auch, wie dies gewöhnlich mit dem Knorpel

uralter Knochen der Fall ist, viel rascher beim Sieden mit Wasser auf. Der Leim gelatinirte, aber er war braun, und diese Farbe konnte nicht durch Behandeln mit Alkohol entfernt werden.

Das *Fett* war ebenfalls braun, aber es liess sich leicht in Seife verwandeln und roch wie Fett beim Brennen. Ob es mit sogenanntem Adipocir gemengt war, konnte nicht erforscht werden.

Die Asche von diesen Muskeln wurde ausgemacht von

Kochsalz	28,1
Schwefelsaurem Kali	7,9
Kohlensaurem Natron mit wenig phosphorsaurem	24,9
Phosphorsauren Erden mit Spuren von Eisen	39,1

Die Knochen dieser Mumien hatten die normale Zusammensetzung.

Der lange unterhaltene Streit der französischen neu-chemischen Schule gegen Liebig in Betreff der Fettbildung, bei dem diese Schule behauptete und mit Beweisen zu unterstützen suchte, dass in dem thierischen Körper kein Fett gebildet werde, sondern dass es von Aussen mit den Nahrungsstoffen eingeführt werden müsse, ist nun zu Liebig's Gunsten beendet. Dumas und Milne Edward's [1]) haben gefunden, dass Bienen, wenn sie mit Honig oder Zucker, vorher von allem Fett befreit, gefüttert werden, Wachs hervorbringen. Boussingault [2]) hat verschiedene Mästungsversuche mit Schweinen, Gänsen und Enten angestellt; das Futter wurde ge- Fettbildung.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 404.

2) Das. p. 419.

nau analysirt und der Fettgehalt darin bestimmt; eben so wurden die Ausleerungen der Thiere analysirt und der Fettgehalt darin bestimmt. Als dann das Fett in dem nachher geschlachteten Thiere genau bestimmt wurde, zeigte es sich, dass während des Ernährungsprocesses des Thiers viel neues Fett hervorgebracht worden war. Wird hierzu noch das im vorigen Jahresberichte, S. 886, angeführte Resultat aus Persoz's Versuchen 1) über die Mästung von Gänsen hinzugefügt, so können alle Zweifel über die völlige Richtigkeit der Sache als beseitigt angesehen werden.

Eine Verwandlung des Zuckers in Fett durch Galle ist von Meckel 2) beschrieben worden. Die Versuche wurden unter Marchand's Leitung angestellt. Zwei gleiche Portionen von derselben Galle wurden einer Temperatur von + 28° bis + 80° ausgesetzt. In der einen waren 4 Procent vom Gewicht der Galle Traubenzucker aufgelöst. Sie wurden 24 Stunden stehen gelassen. Der Zucker wurde mit Entwickelung von Kohlensäuregas zerstört, welche auf der Oberfläche der Flüssigkeit Schaum hervorbrachte. Nach dieser Zeit wurden beide Portionen mit Aether geschüttelt, so lange dieser noch Fett auszog. Aus der zuckerhaltigen wurde 5 Mal so viel verseifbares Fett erhalten, wie aus der anderen. Beide enthielten ausserdem eine Spur von Gallenfett. Man könnte sagen, dass die Galle eine Gährung von neuer Art hervorgebracht habe, wobei, anstatt Kohlensäure und Alkohol, Kohlensäure und Fett

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 408.

2) De Genesi adipsis in animalibus. Auct. J. H. Meckel ab Hemsbach. Halis, 1845. p. 10.

gebildet werden. Meckel äussert jedoch dabei selbst, dass er zu wenig Chemiker sei, um dieses für mehr als für eine Veranlassung ausgeben zu können, welche von eigentlichen Chemikern zu verfolgen sei.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 882, an, dass Lassaigne gefunden zu haben glaubte dass die in dem Magensafte vorhandene freie Säure Milchsäure mit wenig freier Salzsäure sei. Bernard und Barreswil [1]) haben mit wohl ausgeführten und mit vollkommen überzeugenden Versuchen dargelegt, dass die freie Säure des Magensaftes nur Milchsäure ist. Die Spur von Salzsäure, welche man bei der Destillation des Magensaftes in dem Wasser bekommt, welches zuletzt übergeht, rührt von der, bei der Zersetzung des in dem Magensafte enthaltenen Chlorcalciums durch Milchsäure ausgetriebenen Salzsäure her. Dass die Säure in dem Magensafte nicht Essigsäure ist, zeigt sich daraus, dass wenn man den Magensaft destillirt, mehr als $\frac{9}{10}$ davon als neutrales Wasser übergehen, darauf kommt ein wenig saures Wasser, aber was dann folgt, ist ein wenig Milchsäure, leicht erkennbar; ganz so wie dies der Fall ist, wenn man eine concentrirte Lösung von reiner Milchsäure destillirt. Die letzten Tropfen enthalten zugleich ein wenig Salzsäure. Dass das Saure im Magensafte kein saures phosphorsaures Salz ist, zeigt sich daraus, dass concentrirter Magensaft kohlensauren Kalk und kohlensaures Zinkoxyd auflöst, so wie bei der Untersuchung des in der Flüssigkeit aufgelösten Kalk- oder Zinksalzes.

Magensaft.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 49.

Speichel. **Mialhé**[1]) gibt an, dass der Körper im Speichel, welchen ich *Speichelstoff* genannt habe, ausgezeichnet durch die Eigenschaften neutral zu sein, durch seine Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Alkohol, und dadurch, dass er nicht durch Bleiessig gefällt wird, dieselbe Eigenschaft besitzt, wie Diastas, nämlich bei einer Temperatur von + 70° bis + 75° Stärke in Traubenzucker und Dextrin zu verwandeln, etwas langsamer die rohe, aber sehr rasch die gekochte Stärke. In niedrigeren Temperaturen ist sie dagegen unwirksam. **Mialhé** bereitet diesen Körper ganz einfach: der Speichel wird durch Filtriren vom Schleim befreit und dann mit Alkohol vermischt, so lange sich noch weisse Flocken daraus niederschlagen, die man mit Spiritus abwäscht und in einem Luftstrom zwischen + 40° und + 50° trocknet. In trockner Form lässt er sich unverändert aufbewahren, aber in aufgelöster Form wird er leicht sauer, mag die Luft dabei Zutritt haben oder nicht, und die Säure, welche sich dabei bildet, ist Buttersäure oder doch dieser Säure ähnlich. Er scheint sich überzeugt zu haben, dass dieser Körper wahres Diastas ist, aber er nennt ihn bis auf Weiteres *Diastase animale*, und er glaubt, dass er im Verdauungsprocesse zur Verwandlung der Stärke in Zucker und Dextrin beitrage.

Lassaigne[2]) hat durch Versuche diese Angaben bestätigt und hinzugefügt, dass der Spei-

---

1) Compt. rend. hebdom. des Séanc. de l'acad. d. Scienc. XX. 954.

2) Journ. de Ch. med. 1845. July p. 359.

chel des Menschen, auch ausserhalb des Körpers, bei einer Temperatur von + 38° gekochte Stärke in Traubenzucker und Dextrin verwandelt, und dass er diese Wirkung auch etwas bei + 18° zeige, dass er aber auf rohe Stärke ganz unwirksam sei, so wie auch dass z. B. beim Pferde der Speichel nicht zur Auflösung stärkehaltiger Nahrungsstoffe beitrage. Lassaigne[1]) hat ausserdem gefunden, dass das Pankreas und der Saft daraus dieselben Eigenschaften besitzen, wie der Speichel, aber dass sie beim Erhitzen bis zu + 100° vernichtet werden. Pankreas.

Ueber die Verdauung von Zucker und von Stärke sind Untersuchungen von Bouchardat und Sandras[2]) angestellt worden, auf welche ich hinweise, da sie kein neues chemisches Factum enthalten. Aehnliche Versuche sind von R. Thomson[3]) angestellt worden, welche sich aber auch mit Fett und Pflanzenalbumin beschäftigen. Auch diese haben zu nichts chemisch Neuem geführt. Er selbst zieht daraus folgende Resultate: 1. Pflanzenalbumin, Pflanzenleim und Fett lassen sich, wenn sie in den Magen gelangt sind, bald nachher im Blute wiederfinden (jedoch wohl eigentlich nur das Fett). 2. Beim Verdauen mehlartiger Nahrungsstoffe im Magen kann keine freie Salzsäure entdeckt werden. Sind sie aber gekocht, so findet man im Magen Dextrin und aufgelöste Stärke, so wie auch Zucker, deren

---

1) Journ. de Ch. Med. 1845. Juli. p. 309.
2) Compt. rend. XX, 143.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LIV, 209.

Gegenwart man auch kurz nach dem Genusse von gekochtem Mehl im Blute entdecken kann.

Galle. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 892, an, dass Plattner in der Galle einen krystallisirenden Körper gefunden hat, hinsichtlich dessen ich die Vermuthung aussprach, dass er Cholsäure sein könnte. Plattner[1]) hat nun seine Untersuchungen ausführlicher mitgetheilt, und es hat sich dadurch diese Vermuthung vollkommen bestätigt, aber eigentlich auf die Weise, dass sein krystallisirender Körper cholsaures Natron ist, bekanntlich ein krystallisirendes Salz von süsslichem, hintennach bitterem Geschmack. Man erhält es, wenn man die Galle bis zur völligen Trockne verdunstet, den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflöst, die Lösung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet und dann mit Aether übergiesst, worauf das Salz in kurzer Zeit in farblosen, sternförmig zusammengewachsenen Nadeln daraus anschiesst. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Plattner gibt an, dass wenn es nicht erhalten werde, man nicht das erste Mal den Alkohol hinreichend abgedunstet hätte. Dies ist jedoch nicht die Ursache. Nach meiner Erfahrung erhält man es nicht, wenn man mit der Galle zur Winterzeit arbeitet und wenn man sie aus dem Schlachthause noch in der Gallenblase befindlich nimmt. Man erhält es dagegen stets und ohne besondere Vorsichtsregel beim star-

1) Ueber die Natur und den Nutzen der Galle. Eine chemisch-physiologische Abhandlung von E. A. Plattner. Heidelberg 1845.

ken Austrocknen, wenn man Galle anwendet, welche die Schlächter zur Sommerzeit in einem besonderen Gefässe sammeln, und welche dann bald einen schwach ammoniakalischen Geruch und eine blasse Farbe bekommt. Sie gibt dieses krystallisirende Salz durch Einwirkung von Aether in auffallender Quantität, und die Bilifellinsäure, welche durch Schwefelsäure aus dieser Galle niedergeschlagen wird, verwandelt sich, wenn man sie mit Aether übergiesst, einem grossen Theil nach in schuppige Krystalle von Cholsäure. Eine solche Galle ist es, mit welcher Demarçay's Versuche, durch Kochen mit kaustischem Alkali die Cholsäure hervorzubringen, glücken. Dagegen erhält man durch Kochen von unverändertem Bilin mit Kali keine Spur davon. Plattner nennt die Säure darin Fellinsäure und betrachtet das fellinsaure Natron als den Hauptbestandtheil der Galle. Diese Ansicht ist in so fern nicht richtig, als das Salz ein Verwandlungsproduct ist, entstanden erst nach mehrtägiger Einwirkung des Gallenschleims, und nachher durch eine von dem Aether ausgeübte Umsetzungs-Einwirkung auf die also entstandene veränderte Galle. Plattner analysirte sein Salz und fand es zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	59,1
Wasserstoff	8,8
Stickstoff	1,4
Sauerstoff	25,5
Natron	5,2

Vergleicht man diese Zahlen mit denen von Theyer und Schlosser für die Liebig'sche

Gegenwart man auch kurz nach dem Genusse
gekochtem Mehl im Blute entdecken kann.

Galle. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S.
an, dass Plattner in der Galle einen krys
sirenden Körper gefunden hat, hinsichtlich
ich die Vermuthung aussprach, dass er Ch
sein könnte. Plattner[1]) hat nun seine
suchungen ausführlicher mitgetheilt, und
sich dadurch diese Vermuthung vollkom
stätigt, aber eigentlich auf die Weise, d
krystallisirender Körper cholsaures Natron
kanntlich ein krystallisirendes Salz von süs
hintennach bitterem Geschmack. Man er
wenn man die Galle bis zur völligen
verdunstet, den Rückstand in wasserfreie
hol auflöst, die Lösung bis zur Consist
dünnen Syrups verdunstet und dann m
übergiesst, worauf das Salz in kurze
farblosen, sternförmig zusammengewach
deln daraus anschiesst. Es ist in Wa
Alkohol leicht löslich.

Plattner gibt an, dass wenn es
ten werde, man nicht das erste Mal
hinreichend abgedunstet hätte. Die
nicht die Ursache. Nach meiner E
hält man es nicht, wenn man mit d
Winterzeit arbeitet und wenn m
dem Schlachthause noch in der Ga
findlich nimmt. Man
und ohne besond

1) … nen
… g von

grün.

d

ıit

au-

ion

das-

Al-

. In

Alko-

Ausser-

mit Sal-

zu, ge-

en aus:

Gallensäure (Bilifellinsäure) im vorigen Jahresberichte, S. 890, so sieht man, dass sie sehr nahe übereinstimmen, ausser im Stickstoffgehalte, welchen Plattner bedeutend niedriger fand, und im Natrongehalt, welcher ebenfalls niedriger ist. Es hat sich bei der durch den Aether veranlassten Umsetzung eine nicht stickstoffhaltige Säure gebildet, welche eine geringere Sättigungscapacität hat, und ein stickstoffhaltigerer Körper, Plattner's Bilin, der sich abgeschieden hat, aber dies ist, wie er selbst bemerkt, nicht vollständig geschehen. So glaube ich wenigstens, müssen diese Verhältnisse gedeutet werden, und so haben sie sich mir bei meinen Versuchen über die Galle gezeigt.

Die Säure in diesem Salze ist es, welche ich in meinem Lehrbuche Cholsäure genannt habe, und mit dieser sind die Salze hervorgebracht worden, welche ich dort nach meinen eignen Versuchen aufgeführt habe. L. Gmelin entdeckte die Cholsäure und gab sie als stickstoffhaltig an; Plattner gibt an, dass Gmelin's Cholsäure eine ganz andere Säure sei, als Demarcay's Cholsäure und als Plattners Fellinsäure. Gmelin's Angaben über seine Cholsäure sind sehr kurz, aber sie stimmen doch, so weit sie reichen, mit den Eigenschaften der nachher studirten Cholsäure überein, ausser im Stickstoffgehalte, welchen sie nach Dumas' Analyse von Demarçays Cholsäure nicht enthält, welchen aber nach Plattner's oben angeführter Angabe seine Fellinsäure enthalten muss.

Plattner gibt ausserdem eine neue Bereitungsmethode der Gmelin'schen Cholsäure an.

Ein Kilogramm frische Galle wird mit 180 bis 200 Tropfen Salzsäure vermischt, wodurch sich der Schleim abscheidet, und nachdem sich die Flüssigkeit in einigen Stunden geklärt hat, wird das Klare auf eine flache Schale gegossen und darauf einige Tage lang bei + 16° bis 20° stehen gelassen, worauf man es 12 Stunden lang einer Temperatur von + 30° bis + 40° aussetzt. Dabei kann man dann bis zu 12 Grammen auskrystallisirter Cholsäure erhalten, theils in einzelnen freien und theils zu Körnern zusammengewachsenen Nadeln, welche so gross wie ein Stecknadelknopf sind. Zuweilen wird sie jedoch nicht erhalten. Der freie Zutritt der Luft ist dabei erforderlich. Sie ist also offenbar ein Verwandlungsproduct, welches den harzartigen Säuren vorhergeht; auch fand Plattner, dass sie, wenn man sie mehrere Male nach einander in Alkohol auflöst und die Lösung bis zur Trockne verdunstet, in diese harzartigen Säuren (Choloidinsäure) verwandelt wird. Sie ist bis zu einem gewissen Grade in siedendem Wasser auflöslich, und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. Sie ist leicht löslich in Alkohol, aber wenig darin auflöslich, wenn er Aether enthält, weil sie in diesem unlöslich ist. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure, aber bedeutend weniger in concentrirter Salzsäure oder Essigsäure. Dagegen löst sie sich in Galle auf, indem sie sich mit deren Natron vereinigt. Sie treibt Kohlensäure aus Alkalien, aber ihre Lösung in Wasser fällt nicht die Lösung der Salze von Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul, Silberoxyd. Nach einer von Posselt ausgeführten Analyse besteht sie aus:

Kohlenstoff	46,96
Wasserstoff	15,90
Stickstoff	3,21
Sauerstoff	33,93,

was gänzlich von der von Dumas angeführten Analyse (Jahresb. 1840, S. 682) abweicht. Plattner's Ansicht, dass sie eine andere Säure sei, wird dadurch völlig gerechtfertigt. Beim Erwärmen mit Zucker und Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht die violette Farbe, welche im vorigen Jahresberichte, S. 893, als eine sichere Reaction auf Galle angegeben wurde. Aber diese Reaction fällt mit der Säure reiner aus. Man kann eine Lösung der Säure und des Zuckers in Alkohol anwenden, und sie mit Schwefelsäure vermischen. Man kann sie nachher mit noch mehr Alkohol verdünnen. Vermischt man sie aber mit Wasser, so schlagen sich daraus rosenrothe Flecken nieder, welche mit braunen (Gallenharz) gemengt sind. Die ersteren lösen sich in mehr Wasser auf, die letzteren aber nicht. Mit Choloidinsäure (Fellinsäure und Cholinsäure) wird durch Zucker und Schwefelsäure ebenfalls eine violette Farbe erhalten, aber diese ist dunkler und wird beim Verdünnen mit Alkohol braun. Daraus zeigt sich, dass diese Reaction, wenn sie mit Galle hervorgebracht wird, auf einer Verwandlung beruht, welche die vorhergehende Bildung dieser Säure erfordert.

Nach Plattner fällt verdünnte Galle eine verdünnte Lösung von Eiweiss in Wasser, Milch, wenn Weinsäure im Ueberschuss hinzugesetzt wird, eine Lösung von Fibrin in Essigsäure, eine Lösung von Pepsin, so wie auch Albumin wäh-

ren der Verdauung im Magensafte und in einer mit Salzsäure versetzten Leimlösung aufgelöst, und theilt einige Versuche über das ungleiche Verhalten dieser Niederschläge mit.

Die Galle ist ein Proteus, welche sicher noch viel Arbeit kosten wird, ehe wir über sie völlig ins Klare kommen, aber offenbar dürfen bei den ferneren Untersuchungen darüber nicht die aus der Giessen'schen Schule über diesen Gegenstand hervorgegangenen Arbeiten zum Muster genommen werden.

Gallengrün.

J. Scherer [1]) hat den grünen Farbstoff analysirt, welcher durch Chlorbarium aus dem Harn einer an Gelbsucht leidenden Person niedergeschlagen wird. Der Barytniederschlag wurde durch Salzsäure in Alkohol zersetzt, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, dann in einem Gemenge von Alkohol und Aether aufgelöst, wieder verdunstet und von Neuem mit Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurde ein schön grünes, feines Pulver erhalten, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Spiritus und Alkohol, weniger löslich in reinem Aether. Mit wenig Alkali versetztes Wasser löste es mit brauner oder gelber Farbe auf. Bei der Digestion mit Salzsäure wurde es allmälig schwarzbraun, dasselbe fand auch damit in seiner Auflösung in Alkali statt, wenn sie schwach erwärmt wurde. In beiden Fällen verlor es seine Löslichkeit in Alkohol, aber es wurde löslicher in Wasser. Ausserdem verlor es dabei auch sein Vermögen mit Salpetersäure die bekannte Farben-Reaction zu geben. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LIII, 377.

Kohlenstoff	67,409	67,761	68,192
Wasserstoff	7,692	7,598	7,473
Stickstoff	6,704	6,704	7,074
Sauerstoff	18,195	17,937	27,261

Nachdem es 14 Tage lang auf einem flachen Gefässe der Einwirkung von Salzsäure oder Alkali ausgesetzt worden war, hatte es seine Zusammensetzung verändert zu

	Durch Salzsäure.	Durch Alkali.
Kohlenstoff	61,837	62,086
Wasserstoff	6,464	6,567
Stickstoff	9,080	7,101
Sauerstoff	22,619	24,246

Es kann allerdings nicht bestritten werden, dass der hier untersuchte Körper seine Farbe von Gallengrün gehabt hat, aber es folgt nicht daraus, dass er allein daraus bestand. Scherer führt kein Wort darüber an, ob er mit smaragdgrüner Farbe in Salzsäure auflöslich war. Darin besteht jedoch, wie sowohl Gmelin als auch ich gezeigt haben, der Character, welchen das aus der Galle bereitete Gallengrün hat. Ich habe ausserdem gezeigt, dass sich das reine, in Salzsäure aufgelöste Gallengrün in allen Beziehungen eben so verhält, wie in Salzsäure aufgelöstes Blattgrün.

Zwischen der jetzt angeführten Analyse von Scherer und der des Blattgrüns von Mulder (Jahresb. 1846, S. 692) findet also ein bedeutender Unterschied statt, aber daraus folgt keineswegs, dass dieser von einer verschiedenen Zusammensetzung des grünen Farbstoffs in beiden herrührt, sondern alles hat das Ansehen, als habe er seinen Grund darin, dass Scherer eine Ver-

bindung von Gallengrün mit einem anderen Körper untersuchte.

Taurin.

Redtenbacher[1]) hat einen bedeutenden Gehalt an Schwefel in dem Taurin gefunden. Dass dieser Schwefelgehalt denen entgangen ist, welche vorher diesen Körper untersucht haben, rührt davon her, dass der Taurin durch Behandlung mit Salpetersäure oder Königswasser keine Schwefelsäure gibt, die durch Chlorbarium fällbar ist. Man erhält daraus nicht einmal durch Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali eine durch Barytsalze fällbare Schwefelsäure. Redtenbacher hat nicht bemerkt, ob dieses von einer nicht stattfindenden Veränderung in der Zusammensetzung des Taurins durch jene oxydirende Flüssigkeit herrührt, oder davon, dass sich dabei der Schwefel in eine gepaarte, durch Baryt nicht fällbare Schwefelsäure verwandelt, was aber am wahrscheinlichsten ist.

Redtenbacher wollte ausmitteln, wie sich Taurin im Schmelzen mit krystallisirtem Kalihydrat verhält, und dabei fand er, dass sich schweflige Säure entwickelt, wenn das Kali nachher mit Schwefelsäure übersättigt wurde. Er vermischte es dann mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron in hinreichender Menge, brachte das Gemenge in ein Rohr, wie zu einer organischen Analyse gebräuchlich ist, und erhitzte dasselbe Stück für Stück. Der Rückstand wurde zugleich mit dem Glase, welches angegriffen war, mit Salzsäure behandelt und die Lösung zur Abscheidung

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 3. — Auch in Ann. d. Chem. und Pharm. LVII, 170.

der Kieselerde zur Trockne verdunstet. Das Salz wurde dann wieder aufgelöst und die Lösung mit Chlorbarium gefällt. Auf diese Weise wurden bei 4 Versuchen 25,79, 25,99, 25,85 und 25,20, also nach einer Mittelzahl 25,70 Proc. Schwefel vom Gewicht des Taurins erhalten.

Im Uebrigen wurde die Zusammensetzung des Taurins durch die Verbrennungs-Analyse gefunden (C = 75,0, H = 12,5 und N = 175,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	19,28	4	19,2
Wasserstoff	5,73	14	5,6
Stickstoff	11,25	2	11,2
Schwefel	25,70	2	45,6
Sauerstoff	38,04	6	38,4

$= C^4H^{14}N^2S^2O^6$. Dieses Resultat stimmt in Betreff der ersten drei Grundstoffe sehr gut mit dem von Demarcay (Jahresb. 1840, S. 681) überein. Es ist nicht möglich, über das Rationelle in dieser Zusammensetzung eine Vermuthung aufzustellen.

Man betrachtet das Taurin nach Demarcay's Versuchen als ein Verwandlungsproduct der Galle. Ist dies richtig, so muss der Hauptbestandtheil der Galle ebenfalls schwefelhaltig sein. Ist er es aber nicht, so ist es klar, dass Taurin ein Bestandtheil sein muss, welcher zuweilen in der Galle enthalten ist, und zuweilen nicht. Dieser Umstand fordert dringend zu einer Untersuchung auf.

Choloidinsäure mit Salpetersäure.

Die harzähnlichen Säuren, welche bei der Zerstörung des Bilins durch den katalytischen Einfluss von Schwefelsäure oder Salzsäure entstehen, nämlich Fellinsäure und Cholinsäure, und welche gewöhnlich mit dem gemeinschaftlichen Namen Cho-

loidinsäure bezeichnet werden, bringen, wenn man sie mit Salpetersäure behandelt, einige merkwürdige Producte hervor, die von Redtenbacher[1]) entdeckt und studirt worden sind.

Man übergiesst die Choloidinsäure in einem Glasbecher mit ihrem 4—5fachen Volum concentrirter Salpetersäure. Es findet dann eine heftige Einwirkung statt, wodurch sich die Choloidinsäure in ein weiches gelbes Harz verwandelt, von dem ein Theil von der Säure aufgelöst wird. Die flüssige Masse wird in eine geräumige Retorte gebracht und destillirt, bis nur noch $\frac{1}{8}$ davon übrig ist. Am besten ist es, das Destillat in die Retorte zurückzugiessen, der Sicherheit wegen noch ein wenig neue Salpetersäure zuzusetzen und die Destillation zu wiederholen, bis nur noch $\frac{1}{5}$ übrig ist. Zeigt sich dann am Ende kein rother Dampf mehr, so wird das Destillat mit seinem doppelten Volum Wassers verdünnt und in die Retorte zurückgegossen. Beim Rectificiren gehen dann mit den Wasserdämpfen, ohne dass viel Salpetersäure mitfolgt, die neu gebildeten flüchtigen Producte über. In der Retorte bleibt der grösste Theil von Salpetersäure und das nicht Flüchtige.

A. Das Destillat hat meistens einen Stich ins Blaue von ein wenig salpetriger Säure. Auf dem Boden befindet sich ein schwerer ölartiger Körper, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt ein leichtes Oel. Beide werden von dem schweren Oel abgegossen.

Redtenbachers Untersuchung weist aus,

---

1) Översigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 5. Ausführlicher in Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 145.

dass das leichte Oel ein Gemenge von fetten, flüchtigen Säuren ist, von denen sich viel in der Flüssigkeit aufgelöst hat. Durch Bereitung der Barytsalze von diesen Säuren, welche leicht zu trennen sind, legte Redtenbacher dar, dass diese Säuren von Caprinsäure $= C^{20}H^{38}O^{3}$, Capronsäure $= C^{16}H^{30}O^{3}$, Valeriansäure $= C^{10}H^{18}O^{3}$ und von einer geringen Portion Buttersäure $= C^{10}H^{14}O^{3}$ ausgemacht werden. Das Liquidum enthält ausserdem eine bedeutende Portion Essigsäure. Alle diese sind also bekannte Körper.

Das schwere Oel besteht dagegen aus zwei neuen, von denen einer eine Säure und der andere ein neutraler Körper ist.

Dieser öläbnliche Körper ist nach dem Waschen mit Wasser farblos oder gelblich, hat einen reizenden und betäubenden Geruch, welcher die Augen zu Thränen reizt und Kopfweh verursacht. Bei $+100^{0}$ entwickelt er zuerst braune Dämpfe und darauf verpufft er mit mässiger Explosion und bläulicher Flamme. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und mischbar mit Oelen und mit Fett. Eine Auflösung von Alkali zieht die Säure aus, welche *Nitrocholsäure*, *Cholsalpetersäure* genannt worden ist, und lässt den indifferenten Körper zurück, welcher den Namen *Cholacrol* erhalten hat.

Cholsalpetersäure.

Die Cholsalpetersäure ist eine sehr sonderbare Säure, wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher sie sich selbst in Verbindung mit Basen zersetzt. Sie hat nicht in freier Form dargestellt werden können, sondern nur in Verbindung mit dem Cholacrol, und sie wird zerstört, wenn man

versucht, sie durch andere Säuren von den Basen zu trennen.

Redtenbacher hat nur ihr Kalisalz studirt. Dieses wird erhalten, wenn man das schwere Oel mit einer Lösung von Kalihydrat übergiesst, worin sich die Säure mit gelber Farbe auflöst. Ist die Lösung zu stark, so fängt das Salz schon an unter dem Cholacrol zu krystallisiren. Man verdunstet die gelbe Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure, wobei das Salz in kleinen gelben Krystallen anschiesst, mit Zurücklassung einer gelben alkalischen Mutterlauge, welche nach Butter riecht. Wird die erhaltene Krystallisation in lauwarmem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung im Exsiccator der Verdunstung überlassen, so schiesst das Salz in linienlangen, regelmässigen und glänzenden Krystallen an, welche eine citronengelbe Farbe haben und im Ansehen dieselbe Form wie Blutlaugensalz. Es hat einen etwas betäubenden Geruch und lässt man es in der Luft trocken werden, so zerspringt es und die Stücke werden mit Heftigkeit umhergeworfen. Dies geschieht beim Erwärmen sehr rasch, und bei $+100^{0}$ verpufft es.

Beim Trocknen unter einer Luftpumpe wird es auf ähnliche Weise umhergeworfen, dabei riecht es sehr stark und scheint eine Zersetzung zu erleiden. Seine Auflösung im Wasser verträgt nicht das Kochen und sie gibt nach einer siedenden Verdunstung Krystalle von Salpeter. Versucht man, Schwefelsäure hinzuzusetzen, so wird die Säure zersetzt, indem Salpetersäure, salpetrige Säure, ein fettes Oel und Blausäure gebildet werden. Mit Metallsalzen gibt es keine Niederschläge.

Zur Analyse konnten die Krystalle nur in dem Trocknungsgrade angewandt werden, in welchem man sie durch Druck zwischen Löschpapier erhält. Das Resultat der Analyse hat demnach nicht die gewünschte Zuverlässigkeit, auch nicht aus dem Grunde, weil es nicht möglich war zu verhindern, dass nicht ein geringer Theil von dem Stickstoff im oxydirten Zustande in den Kaliapparat kam und den Kohlenstoffgehalt zu gross veranlasste. Die Analyse gab inzwischen:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	7,91	2	6,42
Wassersoff	0,59	2	0,53
Stickstoff	29,98	8	29,98
Sauerstoff	36,74	9	38,19
Kali	24,78	1	24,17

$= \dot{K}\ddot{\ddot{N}} + C^2H^2N^4O\ddot{\ddot{N}}$, wonach die Säure also, gleichwie Pikrinsalpetersäure, Salpetersäure sein würde, gepaart mit einer Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Oxyd.

Zuweilen erhält man anstatt dieses Salzes ein ganz anderes. Die Flüssigkeit wird zwar anfangs gelb, aber bald nachher violett, und sie gibt dann rosenrothe oder violette Krystalle. Die Flüssigkeit enthält dann bedeutend Cyankalium.

Cholacrol. Das Cholacrol, befreit von der Säure und mit Wasser gewaschen, ist gelblich, hat einen schwach betäubenden und etwas zimmtartigen Geruch. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es entwickelt bei 100° Stickoxyd, oder verpufft schwach, mit einem Rückstande, der nach Fett riecht. Alkalien und Säuren wirken nicht darauf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	26,15	8	26,12
Wasserstoff	2,81	10	2,69
Stickstoff	15,28	4	15,24
Sauerstoff	55,76	13	55,95

Choloidansäure.

Der nicht flüchtige Theil von der Einwirkung der Salpetersäure auf Choloidinsäure, welcher mit der Salpetersäure in der Retorte zurückbleibt, nachdem die vorhergehenden Körper davon abdestillirt worden sind, theilt sich beim Verdunsten in zwei Schichten; die obere davon ist eine schaumähnliche Masse, welche einen weichen krystallisirten Körper enthält, und die untere ist eine gelbbraune, sehr bitter schmeckende und sehr saure Flüssigkeit. Man trennt sie durch Filtriren durch Glaspulver, und durch ein paarmaliges Waschen mit Wasser, welches dabei ein wenig milchig wird. Das abfiltrirte Unlösliche wird in siedendem Wasser aufgelöst, was am besten in mehren auf einander folgenden Portionen geschieht. Was dann beim Erkalten anschiesst, ist aus den ersten gelb und aus den letzteren farblos. Das erstere kann durch Umkrystallisirungen mit siedendem Wasser ebenfalls farblos erhalten werden.

Wenn sich die schaumige Masse nicht ganz auflöst, sondern eine weiche harzähnliche Masse zurückbleibt, so hat die Salpetersäure nicht hinreichend eingewirkt. Durch eine neue Behandlung mit Salpetersäure wird sie löslich und krystallisirend. Dieser Körper ist eine Säure, welche Choloidansäure genannt worden ist.

Diese Säure krystallisirt in langen, haarfeinen Prismen, welche beim Trocknen zusammenhaften und ein atlasglänzendes Blatt bilden. Sie ist

leicht und locker, verliert bei + 100° nichts an Gewicht, schmilzt darüber, schwärzt sich in stärkerer Hitze und wird unter Entwickelung eines sauren und reizenden Dampfs und mit Zurücklassung von Kohle zerstört. Sie kann angezündet werden und verbrennt dann mit russender Flamme. In kaltem Wasser ist sie nicht auflöslich, auch nicht sehr leicht löslich in siedendem. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Vom Alkohol wird sie leicht aufgelöst und sie schiesst daraus beim Erkalten in körnigen Krystallen wieder an. Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf. Sie besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,54	16	58,82
Wasserstoff	7,45	24	7,26
Sauerstoff	34,01	7	33,92.

Dieses Atomverhältniss ist nach 4 gut übereinstimmenden Analysen der Säure berechnet, welche bei verschiedenen Bereitungen erhalten worden war. Aber als Versuche angestellt wurden, um das Atomgewicht der Säure durch Analysen ihrer Salze von Blei und Silber zu bestimmen, so gaben sie alle verschiedene Resultate, welche ein viel niedrigeres Atomgewicht voraussetzten, als die hier angeführte Berechnung voraussetzt. Die Berechnung der Atomzahl ist also unzuverlässig, wenn sonst auch das Relative darin richtig ist. Die Säure scheint so schwach zu sein, dass bestimmte Verbindungspunkte durch sehr unbedeutende Umstände verhindert werden. Mit Alkalien bildet sie Salze, welche nicht krystallisirt erhalten werden, aber aus denen die Säure mit allen ihren Eigenschaften durch Säuren wieder ausge-

fällt wird. Sie geben mit Metallsalzen flockige Niederschläge, die sich leicht absetzen.

Die saure Mutterlauge, welche von der Choloidinsäure abfiltrirt ist, wird durch Wasser milchig und setzt ein weiches Harz ab, welches derselbe noch nicht völlig durch Salpetersäure oxydirte Körper zu sein scheint, welcher oft von der Choloidinsäure unaufgelöst bleibt. Die geklärte Flüssigkeit enthält Salpetersäure, Oxalsäure und eine neue Säure, welche den Namen *Cholesterinsäure* bekommen hat, weil sie, wie wir sehen werden, auch aus Cholesterin durch Salpetersäure hervorgebracht wird. Sie wird mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Aus dem Niederschlage wird das cholesterinsaure Silberoxyd mit siedendem Wasser ausgezogen, wobei das oxalsaure Salz ungelöst zurückbleibt. Das erstere setzt sich aus der siedend filtrirten Lösung in Gestalt einer krystallisirten Kruste ab, welche dann, im Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Cholesterinsäure aufgelöst gibt. Cholesterinsäure.

Sie wird durch Verdunsten der Lösung nicht krystallisirt erhalten, sondern sie bildet zuletzt eine amorphe, nach dem Erstarren weiche Masse. Sie ist dann blassgelb, ähnlich wie Kirschgummi, und sie zerfliesst bald in der Luft. Sie ist entzündlich und brennt mit rusender Flamme. Wird bei der trocknen Destillation zersetzt, mit Entwickelung eines braunen, stechenden und bitteren Dampfs und mit Zurücklassung von Kohle. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Ihr Silbersalz besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	23,70	8	24,19
Wasserstoff	2,23	8	2,00
Sauerstoff	15,82	4	15,94
Silberoxyd	58,25	1	57,87

$= \dot{A}g + C^8H^8O^4$. Die Cholesterinsäure bildet mit Alkalien und mit alkalischen Erden lösliche Salze, welche nicht krystallisiren. Mit farblosen Metalloxydsalzen geben sie Niederschläge, welche einen Stich ins Gelbe haben; mit Eisenoxydsalzen bilden sie einen gelbbraunen, und mit Kupferoxydsalzen einen zeisiggrünen Niederschlag.

Die im vorigen Jahresberichte, S. 889, angeführte krystallisirte Säure, welche Theyer und Schlosser aus Galle durch Salpetersäure erhielten, deren Hervorbringung aber nur ein Mal glückte, war Choloidansäure, wie sich dieses auch aus der Uebereinstimmung zwischen ihren und Redtenbacher's Analysen herausstellt.

Er bemerkt ausserdem, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die harzartigen Säuren der Galle keine Spur von Korksäure gebildet wird.

Cholesterin mit Salpetersäure.

Redtenbacher behandelte Cholesterin mit Salpetersäure; die Säure wirkte in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme griff sie es lebhaft an. Sie verwandelte es zuerst in einen harzähnlichen Körper, welcher sich allmälig auflöste, wobei die übergehende Säure von Zeit zu Zeit zurückgegossen und die Einwirkung fortgesetzt wurde, bis sich das Harz aufgelöst hatte und die Flüssigkeit in der Retorte ziemlich concentrirt geworden war. Das Destillat enthielt Essigsäure und sehr geringe Quantitäten von den flüchtigen

Säuren der Butter. Der Rückstand in der Retorte verhielt sich in allen Beziehungen eben so, wie der von den harzartigen Säuren der Galle, und er gab auf dieselbe Weise Cholesterinsäure.

Alle Versuche, um die krystallisirende, stickstoffhaltige Säure darzustellen, welche Pelletier und Caventou als ein Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf Cholesterin anführen, gaben ein verneinendes Resultat.

Bestandtheile des Harns. Harnstoff.

Bekanntlich führten die früheren Untersuchungen über die Verbindung des Harnstoffs mit Salpetersäure zu dem Resultat, dass sie aus 1 At. wasserfreier Säure und 1 At. wasserfreiem Harnstoff bestehe; nachher aber hat Regnault gezeigt, dass Harnstoff, gleichwie alle Basen, welche von gepaartem Ammoniak ausgemacht werden, in seinen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren 1 At. Wasser aufnimmt, wodurch sich das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt. Später hat man es jedoch noch als unsicher betrachtet, ob nicht Verbindungen dieser Art auch ohne dieses Wasseratom vorkommen könnten. Ueber diese Frage sind viele Versuche bekannt gemacht worden, von Marchand [1]), Wertheim [2]), Fehling [3]) und Heintz [4]), deren allgemeine Resultate übereinstimmend die Angabe von Regnault bestätigen. Diese Untersuchungen wurden von Marchand mit der Analyse des oxalsauren Harnstoffs begonnen, worin er einen Gehalt von 1 At. Krystallwasser fand, welches sich zwischen + 110°

1) Journ. für pract. Chem. XXXIV, 248.
2) Das. XXXV, 483.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 249.
4) Poggend. Ann. LVI, 114.

und $+120^0$ austreiben liess, worauf der Gehalt an Oxalsäure darin 34,28 Procent betrug, wie auch aus der Analyse von Regnault folgt. Aber als er salpetersauren Harnstoff bereitete, bekam er Verbindungen mit einem Ueberschuss an Salpetersäure: eine davon enthielt 1 At. Harnstoff, 1 At. Wasser und 2 At. Salpetersäure, eine zweite 2 At. Harnstoff, 1 At. Wasser und 3 At. Salpetersäure, und aus diesen konnte er nur durch Anwendung eines Ueberschusses an Harnstoff die neutrale Verbindung hervorbringen, welche nach Regnault's Angabe zusammengesetzt war. Er analysirte diese Verbindungen ganz einfach. Er kochte die Lösung mit kohlensaurem Baryt im grossen Ueberschusse, bis die Salpetersäure vollständig mit Baryterde gesättigt war, filtrirte die Lösung, fällte die Baryterde mit Schwefelsäure aus und berechnete nach dem Gewicht des schwefelsauren Baryts das der Salpetersäure. Diese analytische Methode hat sich ganz zuverlässig erwiesen, aber es glückte nachher weder Marchand selbst noch anderen, welche jene saure Verbindungen darzustellen versuchten, dieselben hervorzubringen, so dass ihre richtige Natur noch ungewiss ist. Fehling fand, dass die neutrale salpetersaure Verbindung weit entfernt ist, durch scharfes Trocknen reicher an Salpetersäure zu werden, sondern dass sie dabei Kohlensäure und Stickgas gibt und dadurch ärmer an Salpetersäure wird, wie Pelouze schon lange vorher gezeigt hat.

Quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Ragsky [1]) hat folgende Bestimmungsmethode der Quantität von Harnstoff im Harn angegeben,

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVI, 29.

welche sich darauf gründet, dass der Harnstoff durch concentrirte Schwefelsäure in schwefelsaures Ammoniumoxyd und in Kohlensäure verwandelt wird. Wurde reiner Harnstoff in 3 bis 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung bis zu + 200° erhitzt, so entstand eine Entwickelung von Kohlensäuregas, und das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis die Entwickelung derselben in dieser Temperatur beendigt war. Die Flüssigkeit wurde dann mit Alkohol verdünnt und mit Platinchlorid gefällt. Der gebildete Niederschlag wurde unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln gewaschen und dem Gewichte nach bestimmt. Da 1 Aequivalent Harnstoff 2 Aequivalente Ammoniak gibt, so kann man leicht berechnen, wie viel davon einem bestimmten Gewichte Platinsalmiak entspricht. 100 Theile Platinsalmiak entsprechen 13,468 Th. Harnstoff. Bei 3 Versuchen bekam er folgende Resultate:

0,2612	Harnstoff	gaben	1,9328	Platinsalmiak	und	dieser	entspricht	0,26014
0,3139	„	„	2,3175	„	„	„	„	0,311955
0,2761	„	„	2,0400	„	„	„	„	0,374601.

Daraus ersieht man, wie nahe dies übereinstimmt. Er behandelte daher eine Portion frischen Harn auf folgende Weise: Er versetzte ihn mit ein wenig Salzsäure und nachdem sich nach ein Paar Stunden Ruhe die Harnsäure daraus abgesetzt hatte, wurde er mit basischem essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit verdunstet, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis zu + 200° erhitzt, die schwarze Masse in Alkohol aufgelöst und mit Platinchlorid geprüft; es zeigte sich aber kein Merkmal von

Platinsalmiak, woraus hervorgeht, dass die übrigen Bestandtheile des Harns kein Ammoniak mit der Schwefelsäure bilden. Nachdem dieses entschieden war, behandelte er den Harn auf folgende Weise: Eine geringere Portion Harn wurde in zwei gleiche Theile getheilt, jede Hälfte betrug z. B. 7 Grammen. Beide wurden zur Abscheidung der Harnsäure mit Salzsäure vermischt. Darauf wurde mit dem einen Theil bestimmt, wie viel Platinsalmiak und Kaliumplatinchlorid die im Harn befindlichen Salze liefern. Der andere wurde mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure vermischt, damit verdunstet und der Rückstand bis zu + 200° erhitzt, bis er kein Gas mehr entwickelte. Dann wurde er in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Platinchlorid vermischt und von dem Gewicht des erhaltenen Niederschlags so viel abgezogen, als den ursprünglichen Kali- und Ammoniaksalzen angehört. Aus dem Rest wurde der Gehalt an Harnstoff berechnet. Auf diese Weise fand er in dem von ihm geprüften Harn 2,84 bis 2,88 Proc. Harnstoff.

In Fällen, wo es nur darauf ankommt, sich von der Gegenwart des Harnstoffs in einer thierischen Flüssigkeit zu überzeugen, verdunstet man ihn im Wasserbade, zieht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol aus und verdunstet die Lösung darin. Von dem Rückstande wird eine geringe Probe in 3 Tropfen lauwarmer, mässig concentrirter, aber von salpetriger Säure freier Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung auf einem Objectivglase von einem Mikroscope von 200facher linearer Vergrösserung erkalten gelassen, wobei, wenn die Salpetersäure in einem hinrei-

chenden Ueberschuss vorhanden ist, salpetersaurer Harnstoff in sehr regelmässiger und deutlich erkennbarer Form daraus anschiesst. Die Krystalle müssen in dem Ueberschuss der Säure betrachet werden, weil sie, wenn alles erstarrt ist, undeutlich werden.

Heintz [1]) ist seinerseits zu einer ähnlichen Methode gekommen.

Werther [2]) hat die Verbindungen des Harnstoffs mit verschiedenen Salzen untersucht. Er hat ausserdem die Krystallform des Harnstoffs gezeichnet und beschrieben: er bildet quadratische Prismen mit Octaëdern, bei denen Octaëderflächen das Prisma an einem Ende begrenzen, während an dem anderen ausser Octaëderflächen auch eine Endfläche auftritt. Er hat auch die Krystallformen der Verbindungen mit Salzen, welche er beschreibt, gezeichnet.

Vebindungen des Harnstoffs mit Salzen.

Harnstoff mit Kochsalz. Aus einer in der Kälte gesättigten Lösung gleicher Atomgewichte von Harnstoff und Kochsalz setzen sich, wenn man sie verdunsten lässt, glänzende rhombische Prismen ab, welche zwischen + 60° und + 70° schmelzen und dabei Wasser verlieren. In stärkerer Hitze geben sie ammoniakalische Dämpfe und lassen Kochsalz zurück. Sie haben Neigung in der Luft zu zerfliessen, lösen sich leicht in Wasser, selbst nach vorhergegangenem Schmelzen, und diese Lösung kann gekocht werden, ohne dass sich die Verbindung zersetzt. Wasserfreier Alkohol, sowohl kalt als warm, zersetzt sie,

1) Poggend. Ann. LXVI, 128.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 5.

das Kochsalz bleibt zurück, während sich der Harnstoff mit einem geringen Theil von der unveränderten Verbindung auflöst. Dagegen kann eine concentrirte Lösung in Wasser mit ihrer 10 bis 12fachen Volummenge wasserfreien Alkohols vermischt werden, ohne dass sich etwas abscheidet, ein wichtiger Umstand, der bei Harnanalysen beachtet werden muss, wo stets Kochsalz vorkommt. Aus einer concentrirten Lösung wird der Harnstoff durch Salpetersäure grösstentheils ausgefällt. Oxalsäure scheidet aus einer Lösung in Wasser, so wie auch in Alkohol erst nach längerer Ruhe kleine glänzende Krystalle von oxalsaurem Natron ab; wird aber die Flüssigkeit verdunstet, so scheidet sich oxalsaurer Harnstoff in blättrigen Krystallen ab, welche kein Natron enthalten.

Diese Verbindung besteht aus $NaCl + C^2H^8N^4O^2 + 2\dot{H}$. Das Kochsalz beträgt 42,8 und das Wasser 12,57 Procent.

Mit *Quecksilberchlorid*. Diese Verbindung wird nicht in Wasser gebildet; vermischt man aber siedende Lösungen von Quecksilberchlorid und von Harnstoff in wasserfreiem Alkohol, so schiessen daraus beim Erkalten perlmutterglänzende, platte Krystalle mit krummen Flächen an. Die Verbindung fängt bei + 125° an zu schmelzen und ist bei + 128° völlig flüssig, aber bei + 130° erstarrt sie wieder zu einem dicken Brei, woraus wasserfreier Alkohol nach dem Erkalten Quecksilberchlorid und eine Spur Salmiak auszieht. Kocht man die erstarrte Masse mit Wasser, so löst sich darin ein wenig Salmiak mit Quecksilberchlorid auf, während ein gelbes Pulver zurückbleibt, wel-

ches sich wie amidbasisches Quecksilberchlorid verhält.

Der Quecksilberchlorid-Harnstoff löst sich unbedeutend in kaltem Wasser auf, und wird durch siedendes sogleich zersetzt. Er löst sich in siedendem wasserfreiem Alkohol leichter auf, und lässt man die Lösung darin langsam verdunsten, so trennen sich die Bestandtheile wieder bis zu einem gewissen Grade. Salpetersäure und Oxalsäure, selbst im grossen Ueberschusse, fällen aus den Lösungen dieser Verbindung nichts aus. Kali schlägt aus der Lösung in Alkohol ein gelbes flockiges Pulver nieder, welches nach dem Waschen nicht alkalisch ist, und welches noch Chlor in seiner Verbindung enthält. Der Quecksilberchlorid-Harnstoff besteht aus 2 Atomen Quecksilberchlorid und 1 Atom Harnstoff (18,03 Procent), ohne chemisch gebundenes Wasser.

Mit Chlorkalium, Chlorammonium und Chlorbarium glückte es nicht, Verbindungen hervorzubringen.

Harnstoff mit salpetersauren Salzen. Der Harnstoff vereinigt sich mit den Salzen von Natron, Kalkerde, Talkerde und Silberoxyd, aber er konnte nicht mit den Salzen von Kali, Ammoniumoxyd, Baryt, Strontian und Quecksilberoxydul verbunden werden. Diese Verbindungen krystallisiren, schmelzen, wenn man sie erhitzt, und werden zerstört, was beim raschen Erhitzen mit Explosion geschieht. Salpetersäure und Oxalsäure zersetzen ihre Auflösungen entweder gar nicht oder nur höchst unvollständig.

Mit salpetersaurem Natron erhält man, wenn man es mit Harnstoff zu gleichen Atomgewichten in

warmem Wasser auflöst, beim Erkalten lange prismatische Krystalle, die sich nicht in der Luft verändern, welche aber bei + 35° anfangen zu schmelzen und bei + 100° völlig flüssig sind. Bei + 140° fangen sie an sich zu zersetzen. Beim Schmelzen verlieren sie Wasser. Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser schiesst es beim Erkalten unverändert wieder an; überlässt man aber eine schwächere Lösung dem freiwilligen Verdunsten, so schiessen daraus die Bestandtheile getrennt für sich an. Weder Salpetersäure noch Oxalsäure fällen den Harnstoff aus. Die Verbindung besteht aus $\dot{N}a\dddot{\bar{N}} + C^2H^8N^4O^2 + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 11,01 Procent.

Mit *salpetersaurer Kalkerde.* Aus einer von beiden gemengten Lösung in Wasser oder am besten in Alkohol schiessen beim Verdunsten über Schwefelsäure glasglänzende Krystalle an, welche in der Luft zerfliessen und aus $\dot{C}a\dddot{\bar{N}} + 3C^2H^8N^4O^2$ bestehen. Aus der Lösung schlägt Salpetersäure nichts nieder, aber Oxalsäure fällt die Kalkerde und einen Theil des Harnstoffs aus.

Mit *salpetersaurer Talkerde.* Die Lösung von beiden, am besten in Alkohol, gibt beim Verdunsten im luftleeren Raume die Verbindung in glänzenden, rhombischen Prismen, die bei + 85° schmelzen, worauf lange Zeit darauf hingeht, ehe sie wieder krystallinisch erstarren. Die Verbindung verträgt sowohl in Alkohol als auch in Wasser das Kochen, ohne zersetzt zu werden. Sie besteht aus $\dot{M}g\dddot{\bar{N}} + 2C^2H^8N^4O^2$. Salpetersäure fällt einen Theil des Harnstoffs aus, aber Oxal-

säure im Ueberschuss und kohlensäurefreies Kalihydrat bewirken keinen Niederschlag.

Mit *salpetersaurem Silberoxyd*. Vermischt man die Lösungen gleicher Atomgewichte von salpetersaurem Silberoxyd und Harnstoff in einer Temperatur, welche nicht + 50° übersteigt, so schiesst die Verbindung in glänzenden rhombischen Prismen an und die Flüssigkeit gibt bis auf den letzten Tropfen dieselbe Verbindung. Sie kann bei vorsichtiger Erhitzung zum Schmelzen gebracht werden, aber sie zersetzt sich leicht. Sie verträgt + 100° ohne Veränderung. Kocht man ihre verdünnte Lösung, so schiesst nachher beim Erkalten cyansaures Silberoxyd daraus in langen Prismen an, aber das Kochen kann lange Zeit fortgesetzt werden, ohne dass mehr als ein Theil davon zersetzt wird, und sie schlägt nach hinreichendem Verdunsten noch sehr viel von der unveränderten Verbindung nieder. Salpetersäure schlägt daraus salpetersauren Harnstoff nieder, aber sie fällt den Harnstoff nicht völlig aus. Oxalsäure fällt oxalsaures Silberoxyd. Natron schlägt, wie es scheinen will, eine Verbindung von Harnstoff und Silberoxyd nieder. Sie wird durch Kochen mit Wasser schwarz.

Die krystallisirte Verbindung besteht aus $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ + $C^2H^8N^4O^2$, und die Verbindung mit Silberoxyd aus $5\dot{A}g + C^2H^8N^4O^2$.

Es bleibt jetzt noch eine Klasse von Verbindungen des Harnstoffs zu untersuchen übrig, nämlich seine Doppelsalze, besonders die mit 2 Basen und einer Säure. Es ist klar, dass wenn in den im Vorhergehenden angeführten Verbindungen

des Harnstoffs mit salpetersauren Salzen der erstere nicht durch Salpetersäure ausgefällt wird, dies nicht davon abhängt, dass sich die Säure nicht damit vereinigt, sondern davon, dass sich ein lösliches Doppelsalz bildet, welches in der Lösung zurückbleibt. Das Studium dieser Doppelsalze kann sehr lehrreich werden.

Zersetzungsproduct vom Harnstoff in gelinder Hitze.

Wöhler und Liebig[1]) haben gefunden, dass sich, wenn der Harnstoff in gelinder Hitze zersetzt wird, nicht Cyanursäure bildet, wie beim stärkeren Erhitzen, sondern ein anderer neuer Körper, welcher beim Auskochen des Rückstandes in Gestalt eines rein weissen Pulvers zurückbleibt, welches wie Kreide aussieht, sich nicht in siedendem Wasser auflöst, aber leicht in Alkali und in Säure, durch deren Sättigung es unverändert wieder niedergeschlagen wird. Durch eine längere Einwirkung der Säure oder des Alkali's wird dieser Körper in Cyanursäure und Ammoniak verwandelt. In trockner Form erhitzt, gibt er einen gelben Rückstand, der sich im Glühen in Cyangas und Stickgas theilt. Dieser neue Körper besteht aus $C^6H^8N^8O^4$. Gerhardt[2]) hat sich vorgenommen zu beweisen, dass er Ammelid (Jahresb. 1839, S. 121) ist.

Harnsäure oder Lithensäure.

Bensch[3]) hat eine schöne Arbeit über die Lithensäure mitgetheilt. Nach den davon vorhandenen Analysen besteht die Harnsäure aus $C^5H^4N^4O^3$, allein es war noch nicht durch Versuche bewiesen, ob nicht dieses, wie es wahr-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 371.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. VIII, 388.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 189.

scheinlich war, wasserhaltige Harnsäure sei. Bensch hat gezeigt, dass sie es ist und dass sie aus $C^5H^2N^4O^2 + \dot{H}$ besteht, so wie auch dass dieses Wasseratom durch Basen ausgetrieben wird. Daraus folgt dann, dass die wasserfreie Harnsäure besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	5	40,035
Wasserstoff	2	1,330
Stickstoff	4	37,818
Sauerstoff	2	21,317.

Atomgewicht = 938,20. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure ist 1050,68, und sie enthält 10,706 Procent Wasser. Der Name dieser Säure muss in Lithensäure, Acidum lithicum, verändert und ihr Symbol muss $\overline{\text{L}}\text{r}$ werden.

Er bereitet die Lithensäure aus dem Koth von Schlangen oder Vögeln auf folgende Weise: Man zerreibt ihn zu Pulver und kocht dieses mit einem Ueberschuss von einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 20 Theilen Wasser, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Dann leitet man in die filtrirte Lösung einen raschen Strom von Kohlensäuregas, bis die Flüssigkeit fast keine alkalische Reaction mehr zeigt. Dabei schlägt sich lithensaures Kali in Gestalt eines körnigen weissen Pulvers nieder, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis das durchgehende Wasser die filtrirte Flüssigkeit trübt, ein Beweis dass es dann lithensaures Kali aufgelöst enthält. Die Flüssigkeit enthält so wenig lithensaures Kali, dass es sich nicht der Mühe lohnt, sie mit Salzsäure auszufällen.

Das gewaschene Kalisalz ist weiss. Man löst

es in einer schwachen siedenden Kalilauge und giesst die warme Lösung in ebenfalls warme Salzsäure in kleinen Portionen nach einander und unter Umrühren. War die Salzsäure im Ueberschuss vorhanden, so ist der Niederschlag reine Lithensäure.

Ein Theil der so gereinigten Säure löst sich in 1800 bis 1900 Theilen siedenden Wassers, aber sie bedarf 14000 bis 15000 Th. Wasser von + 20°, um aufgelöst zu werden. Wie wenig diese Lösung auch enthält, so trübt sie doch Blei- und Silbersalze. Wird die im Sieden gesättigte Lösung verdunstet, so erhält man daraus die Lithensäure in Krystallen, die sich unter einem Mikroscope als 4seitige Prismen zeigen.

Kalisalze. a) *Neutrales.* Dieses kann erhalten werden, wenn man eine Lösung der Lithensäure in Kalihydrat verdunstet, wobei es sich in Gestalt eines schweren krystallinischen Pulvers absetzt. Besser krystallisirt wird es erhalten, wenn man die Säure in einer Lösung von 1 Th. kohlensäurefreiem Kalihydrat in 15 Th. Wasser auflöst und die Lösung mit ihrem doppelten Volum siedenden Alkohols von 80 Proc. vermischt. Die Flüssigkeit bleibt klar, aber sobald man eine starke Kalilauge zusetzt, so fängt sie an das Salz in Büscheln von Nadeln abzusetzen. Das angeschossene Salz wird zuerst mit Alkohol abgewaschen und darauf mit Aether, worauf man es im luftleeren Raume trocknet, weil es sonst durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Es ist wasserfrei und besteht aus $\dot{K}\bar{L}\dot{z}$. Es ist stark alkalisch und fängt bei + 150° an sich zu schwär-

zen. Es bedarf 30—40 Theile siedenden Wassers um aufgelöst zu werden, löst sich ein wenig im Alkohol und ist unlöslich in Aether.

b) *Zweifach*, wird durch Kohlensäure aus der Lösung des vorhergehenden niedergeschlagen, so wie es sich aus diesem auch bildet, wenn es Kohlensäure aus der Luft anzieht, worauf man das kohlensaure Kali mit Wasser auszieht. Es besteht aus $\dot{K}\overline{A}r + \dot{H}\overline{A}r$. In Wasser ist es sehr schwer auflöslich, und es bedarf 70 bis 80 Theile siedenden und 7 bis 800 Mal so viel Wasser von + 20°. Die Lösung reagirt nicht alkalisch, aber sie trübt sich durch Bicarbonate der Alkalien, durch Salmiak und durch die Salze von Baryt, Blei und Silber. Das Salz enthält 22,8 Proc. Kali.

Natronsalze. a) *Neutrales*, $\dot{N}a\overline{A}r$, wird wie das Kalisalz bereitet, wozu aber nur halb so viel Alkohol erforderlich ist. Es schiesst in Warzen an, löst sich in 80 bis 90 Theilen siedenden Wassers, ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und verhält sich im Uebrigen wie das Kalisalz. Es enthält 1 At. oder 3,15 Proc. Krystallwasser, welches bei + 140° daraus weggeht.

b) *Zweifach.* Es kann wie das entsprechende Kalisalz bereitet werden. Es wird auch erhalten, wenn man die im Sieden gesättigte und noch warme Lösung der Säure in kaustischer Natronlauge mit zweifach-kohlensaurem Natron erhitzt, wobei es in Gestalt von feinen nadelförmigen Krystallen niederfällt, welche nach dem Waschen und Trocknen ein leichtes weisses Pulver bilden. Es besteht aus $\dot{N}a\overline{A}r + \dot{H}\overline{A}r + \dot{H}$. Das Krystallwasseratom bleibt bei + 100° zurück, geht aber un-

ter + 170° weg. Das Salz bedarf 123 bis 125 Theile siedenden und 1100 bis 1200 Th. kalten Wassers zur Auflösung. In Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Mit anderen Basen, als mit fixen Alkalien, glückte es Bensch nicht, neutrale Salze zu erhalten. Sie bilden sämmtlich zweifach-lithensaure Salze. In Bezug darauf würde die Vermuthung entstehen können, dass die Lithensäure, wie man im Anfang annahm, ein doppelt so grosses Atomgewicht habe; aber dass dies nicht der Fall ist, ersieht man am besten aus dem Umstande, dass in diesen Salzen, nachdem sie von Krystallwasser befreit sind, 1 Atom neutrales Salz mit 1 At. wasserhaltiger Säure verbunden ist, wie die Formeln der vorhergehenden Salze ausweisen, was deutlich das Verhältniss darlegt. Bensch hat ausserdem die Zusammensetzung aller Salze durch Verbrennungsanalysen bestimmt, so dass der Schluss alle Zuverlässigkeit hat.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird immer als zweifach-lithensaures erhalten. Die trockne wasserfreie Säure absorbirt kein Ammoniakgas. In flüssigem kaustischen Ammoniak quillt die Harnsäure auf, aber wird die Flüssigkeit abgegossen, das Salz gewaschen und getrocknet, so ist es stets zweifach-lithensaures Ammoniumoxyd = $\dot{A}m\bar{A}r + \dot{H}\bar{A}r$. Welche Bereitungsmethode man auch anwenden mag, um dieses Salz in fester Form zu erhalten, so bekommt man doch immer dieses. Es bildet eine amorphe, harte, weisse Masse. Man kann es krystallisirt erhalten, wenn man die Harnsäure in siedendem Wasser aufschlämmt und

Ammoniak hinzusetzt, wobei es feine, nadelförmige Krystalle bildet, welche nach dem Trocknen ein weisses Mehl sind. Das Salz ist löslich in siedendem Wasser, aber so wenig im Vergleich mit dem Kalisalze, dass die Lösung von diesem durch Salmiak gefällt wird. Es bedarf um aufgelöst erhalten zu werden, 1608 Th. Wasser von + 15°. Es ist also um so viel löslicher als die Lithensäure, dass die Lösung von dieser nicht durch Ammoniak getrübt wird. Wird die Auflösung lange Zeit gekocht, so schiesst freie Lithensäure daraus an.

Die *Salze von Baryt, Strontian und Kalk* schlagen sich amorph nieder, wenn man eine Lösung von zweifach-lithensaurem Kali mit einer Lösung von dem Salze der Erde mit einer anderen Säure vermischt. Sie sind alle nach der Formel $\dot{R}\bar{\Lambda}r + \dot{H}\bar{\Lambda}r + 2\dot{H}$ zusammengesetzt.

Eigentlich sind keine Versuche angestellt worden, um die neutralen Salze mit diesen Basen hervorzubringen, was davon herzurühren scheint, dass, als er ein Kalksalz mit einer siedenden Lösung von neutralem lithensauren Kali vermischte, sich ein Salz in einer warzenähnlichen Krystallisation absetzte, welches er als ein Doppelsalz von Kalk und Kali mit Lithensäure betrachtet.

Das *Talkerdesalz* ist leichter löslich. Vermischt man daher eine im Sieden gesättigte Lösung von zweifach-lithensaurem Kali mit schwefelsaurer Talkerde, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, sondern nach einigen Stunden setzen sich seideglänzende Krystalle ab, die oft warzenförmig zusammengewachsen sind. Er hält diese für ein Doppelsalz. Löst man sie aber in sieden-

dem Wasser wieder auf, wozu ein viel grösseres Volum erforderlich ist, als worin sie sich gebildet haben, so schiesst das reine, kalifreie Salz in Nadeln daraus an, welche nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen ein leichtes weisses Pulver bilden, und aus $\dot{M}g\bar{\Lambda}r + \dot{H}\bar{\Lambda}r + 6\dot{H}$ bestehen. Von dem Krystallwasser gehen 5 Atome oder 19,2 Proc. bei $+170^{0}$ weg, aber das letzte At. lässt sich nicht in dieser Temperatur entfernen. Es löst sich in 150 bis 170 Th. siedendem Wasser, aber es bedarf 3500 bis 4000 Th. kaltes Wasser zur Auflösung.

Das *Bleioxydsalz* wird aus zweifach-lithensaurem Kali auf ähnliche Weise mit Bleizucker niedergeschlagen, in Gestalt eines weissen Pulvers, welches aus $\dot{P}b\bar{\Lambda}r + \dot{H}\bar{\Lambda}r + \dot{H}$ besteht, und welches dieses Wasseratom nicht bei $+160^{0}$ verliert. Wurde die Lösung des neutralen Kalisalzes mit Bleizucker gefällt, so entstand ein Niederschlag, worin das Verhältniss des Bleioxyds zum Kohlenstoff dasselbe wie im neutralen lithensauren Bleioxyd war, aber es enthielt zugleich Essigsäure.

Das *Kupferoxydsalz*, welches aus dem sauren Kalisalze durch schwefelsaures Kupferoxyd gefällt wird, ist grün, aber kalihaltig. Beim Sieden mit Wasser wird das Kali und ausserdem Lithensäure ausgezogen, wobei der Rückstand braun wird und nach dem Trocknen violett. Es besteht aus $3\dot{C}u + 2\bar{\Lambda}r + 5\dot{H}$. Von diesem Wasser können 3 At. bei $+140^{0}$ ausgezogen werden.

Mit salpetersaurem *Silberoxyd* wird aus dem sauren Kalisalze ein gelatinöser Niederschlag erhalten, der schwierig auszuwaschen ist. War das

Silbersalz im Ueberschuss vorhanden, so färbt sich der Niederschlag sehr bald dunkel, was beim Erwärmen sogleich stattfindet. Bei einem Ueberschuss von dem Kalisalze erhält er sich, aber er enthält Kali, was nicht ausgewaschen werden kann.

Sediment von Lithensäure im Harn.

Heintz[1]) hat das lithensaure Sediment untersucht, welches sich zuweilen aus dem Harn beim Erkalten absetzt. Er fand es bestehend aus zweifach-lithensauren Salzen von Natron, Ammoniumoxyd und Kalk in variirenden Verhältnissen, denen sich seltener auch Kali und Talkerde hinzugesellen. Heintz glaubt, dass, nachdem Liebig bewiesen hat, dass im gefaulten Harn keine Milchsäure enthalten ist, und Heintz, dass sie auch nicht im frischen Harn vorkommt, man seiner Ansicht nach die Lösung der Harnsäure im Harn nur aus dem Lösungsvermögen des phosphorsauren Natrons erklären könne, dadurch, dass die Lithensäure in der Wärme lösliches lithensaures Natron und eine entsprechende Portion saures phosphorsaures Natron bildet, welches beim Erkalten das Natron von der Lithensäure wieder aufnimmt, welche dann als saures Salz niederfällt. Es gibt ausserdem nach meiner Erfahrung sehr wenige Salze mit alkalischer Basis, welche nicht in der Wärme die Lithensäure auflösen und sie beim Erkalten als saures Salz wieder fallen lassen. Schwefelsaures Kali löst auf diese Weise sehr viel auf und setzt dann beim Erkalten ein bedeutendes Sediment ab. Die Lithensäure ist in einer warmen Kochsalzlösung auflöslich und sie bleibt darin aufgelöst, bis die Flüssigkeit völlig

1) Ann. der Ch. und Pharm. LV, 45.

man das Alloxan in einem Glaskolben mit seiner halben Gewichtsmenge + 60° bis 80° warmen Wassers, schüttelt es damit in einem Wasserbade von dieser Temperatur um und filtrirt die Lösung noch heiss. Man giesst ein wenig Wasser zu dem ungelösten und fährt damit fort, bis sich zuletzt alles aufgelöst hat. Durch Kochen würde viel Alloxan zerstört werden auf Kosten der davon zurückgehaltenen Salpetersäure. Geschieht der Versuch unzenweise mit Alloxan, so erhält man beim Erhalten zollgrosse, durchsichtige Krystalle, und aus der Mutterlauge, welche davon abgegossen wird, bekommt man durch freiwillige Verdunstung noch mehr, aber gelblich gefärbt. Wird sie in der Wärme verdunstet, so erhält man nur Alloxantin, und setzt man ein wenig Salpetersäure hinzu, so erhält man durch Kochen Parabansäure. 15 Unzen Lithensäure gaben $6\frac{1}{4}$ Unze farbloses Alloxan, $1\frac{3}{4}$ Unze gelbliches Alloxan und $\frac{3}{4}$ Unzen Parabansäure.

Alloxantin. Ich führte an, dass man aus der Salpetersäure-Lösung nicht alles Alloxan ausgefällt erhalten kann, und dass das darin aufgelöst bleibende am besten zur Bereitung von Alloxantin verwandt wird. Die empirische Formel des Alloxans ist $C^8H^8N^4O^{10}$, die des Alloxantins = $C^8H^{10}N^4O^{10}$. Das letztere enthält also 1 Aequivalent Wasserstoff mehr als das Alloxan, und es kann dasselbe aus Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel aufnehmen. Man sättigt daher die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, nimmt $\frac{1}{8}$ von der filtrirten Flüssigkeit ab, und sättigt das Uebrige mit Schwefelwasserstoff. Dabei schlägt sich zuerst allein Schwefel nieder und nachher gemengt mit

überwiegendem Alloxantin. Aber dabei geht die Wirkung des Schwefelwasserstoffs leicht noch weiter, so dass Dialursäure aus einem Theil von dem Alloxantin gebildet wird. Aus diesem Grunde setzt man nun das abgenommene $\frac{1}{8}$ hinzu, wodurch sich Alloxan und Dialursäure einander zersetzen zu Alloxantin, welches sich nach 24 Stunden vollkommen abgeschieden hat und dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das Alloxantin kann jedoch aus der Lithensäure noch auf eine andere, weit vortheilhaftere Weise hervorgebracht werden, welche zugleich, da das Alloxantin durch Salpetersäure wieder in Alloxan verwandelt werden kann, eine vortheilhaftere Bereitungsmethode für dieses ist. Man vermischt 4 Theile Lithensäure in einer Schale mit 8 Th. Salzsäure von mässiger Stärke und setzt in kleinen Portionen nach einander 1 Th. chlorsaures Kali hinzu, indem man gut umrührt. Das Gemisch erwärmt sich und wird immer dünnflüssiger, ohne dass sich eine Gasblase entwickelt. Die Lithensäure setzt sich dabei vollständig um in Alloxan und Harnstoff. Nachdem $\frac{3}{4}$ oder $\frac{4}{5}$ von dem chlorsaurem Kali hinzugesetzt sind, verdünnt man das heisse Liquidum mit seinem doppelten Volum kalten Wassers und lässt es dann 2 bis 3 Stunden in Ruhe, wobei sich die noch unveränderte Lithensäure absetzt. Man giesst die Lösung ab und vermischt die Lithensäure mit einer etwas stärkereren Salzsäure, erwärmt bis zu + 50° und fügt in kleinen Portionen den Rest vom chlorsauren Kali hinzu. Bei dieser ganzen Operation hat man zu beachten, dass sich die Flüssigkeit nicht zu stark erhitzt, und dass nicht

so viel chlorsaures Kali auf ein Mal hinzukommt, dass sich Chlorgas entwickelt, weil dann die Bereitung missglückt und andere Producte gebildet werden.

Man hat nun eine gemengte Lösung, welche Salzsäure, Chlorkalium, chlorsaures Kali, Alloxan und Harnstoff enthält, aus welcher sich das Alloxan nicht als solches vortheilhaft abscheiden lässt. Man scheidet es daher durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff in Gestalt von Alloxantin ab und reinigt dieses durch Umkrystallisiren. Von 4 Unzen Lithensäure bekam Schlieper 2 Unzen und 440 Gran reines Alloxantin. Aus der Mutterlauge kann man, wenn man sie bis zu Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Bleioxyd versetzt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet und mit reiner Salpetersäure im Ueberschuss vermischt, eine bedeutende Portion salpetersauren Harnstoff erhalten.

Aus dem Alloxantin wird dann das Alloxan auf die Weise bereitet, dass man mit sehr wenig Salpetersäure das Aequivalent Wasserstoff oxydirt, welches das Alloxantin mehr als das Alloxan enthält. Um dies zu bewirken, nimmt man die Hälfte von dem dazu bestimmten Alloxantin ab, vermischt es in einem Kolben mit seinem doppelten Volum Wasser, erhitzt bis zum Sieden und setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu. Im Anfange findet keine Einwirkung der Säure statt; aber sobald Stickoxydgas sich zu entwickeln anfängt, setzt man den Kolben auf ein siedendes Wasserbad und erhält ihn darin. Sobald sich das Alloxantin aufgelöst hat, wird ein wenig mehr davon hinzugesetzt. Hört die Gasentwickelung auf, so setzt man einige Tropfen Säure hinzu,

und so fährt man abwechselnd fort, jedoch so, dass zuletzt Alloxantin ungelöst übrig bleibt. Die Lösung wird heiss abfiltrirt, mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure vermischt, welche das in derselben vorhandene Alloxantin zersetzt, und dann erkalten gelassen, wobei das Alloxan in Menge daraus anschiesst. Da das angeschossene Alloxan wasserhaltig ist, so müssen aus 3 Theilen Alloxantin 4 Th. krystallisirtes Alloxan erhalten werden.

Das Alloxan hat bekanntlich die merkwürdige Eigenschaft, durch stärkere Basen in eine Säure, die Alloxansäure umgesetzt zu werden. Von 1 At. Alloxan $= C^8H^8N^4O^{10}$ gehen 2 Atome Wasser ab, während 2 Atome Alloxansäure $C^4H^2N^2O^4$, entstehen, die mit der Base in Verbindung treten, und wovon, wenn sie durch eine stärkere Säure davon abgeschieden werden, jedes Atom 1 At. Wasser aufnimmt und damit wasserhaltige Alloxansäure $= \dot{H} + C^4H^2N^2O^4$ bildet, deren procentische Zusammensetzung und Atomgewicht mit denen des Alloxans übereinstimmen, aber woraus sich das Alloxan nicht wieder herstellen lässt. Alles dieses wurde schon von Wöhler und Liebig bei der ersten Entdeckung dieser Säure ausgemittelt. Alloxansäure.

Schlieper hat nun diese Säure und einen grossen Theil ihrer Salze mit gewöhnlichen Basen studirt. Getreu der Verfahrungsweise der Liebig'schen Schule macht er aus 2 Atome Säure ein einziges, und betrachtet die Säure als eine zweibasische. Um lange Formeln zu vermeiden, will ich als Symbol für die Säure $\overline{A\lambda}$ anwenden, was $C^4H^2N^2O^4$ bedeutet.

Die Säure wird am besten aus ihrem Barytsalze, worüber weiter unten ein Mehreres, bereitet, indem man es mit etwas weniger Schwefelsäure behandelt, als zur völligen Abscheidung der Baryterde erforderlich ist, wodurch ausser freier Säure ein lösliches saures Salz gebildet wird, welches dann genau durch Schwefelsäure ausgefällt wird. Dies ist jedoch viel leichter gesagt als ausgeführt. Schlieper hat nicht die gewöhnliche Methode angewandt, nach welcher man das Salz mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zersetzt, die Schwefelsäure durch Auflösen von wenig kohlensaurem Bleioxyd in der Säure wieder abscheidet und das ungelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niederschlägt, durch welchen diese Säure nicht verändert wird.

Schlieper hat dem, was wir vorher von dieser Säure wussten, noch Folgendes hinzugefügt: Sie muss in einer möglichst niedrigen Temperatur verdunstet werden, nicht über + 30 bis + 40°, wenn sie nach der Concentrirung bis zur Syrupdicke bald krystallisirt erhalten werden soll. Beim Verdunsten zwischen + 50° bis + 60° bildet sie eine klebrige, schmierige Masse, welche, wie lange sie auch im Exsiccator steht, nicht erstarrt. Er fügt hinzu, was jedoch nicht klar zu verstehen ist: „Nur durch wiederholtes Abspülen und Behandeln mit Wasser konnte sie in den krystallisirten Zustand gebracht werden." Dies dürfte jedoch so zu erklären sein, dass beim Verdunsten in der Wärme durch Umsetzung der Bestandtheile der Säure ein zerfliesslicher Körper (Diffluan, worüber weiter unten ein Mehreres) gebildet wird, welcher das Anschiessen verhindert,

der aber durch geringe Quantitäten Wasser entfernt werden kann.

Die Alloxansäure ist eine sehr starke Säure und gibt mit den meisten Basen sowohl neutrale als auch saure Salze.

Kalisalze. a) *Neutrales*, $\dot{K}\bar{A}\lambda + 3\dot{H}$, wird erhalten, wenn man Alloxan mit Kalihydrat im Ueberschuss behandelt. Die Lösung wird gelblich. Man versetzt sie mit Alkohol in kleinen Portionen nach einander, bis der Niederschlag dadurch anfängt bleibend zu werden. Dann setzt man einige Tropfen Wasser hinzu, so dass das Gefällte sich wieder auflöst. Nach einigen Stunden fängt das neutrale Salz an daraus anzuschiessen, was 48 Stunden lang fortdauert, ehe dies beendigt ist. Aus der Flüssigkeit davon kann man durch einen neuen Zusatz von Alkohol noch mehr krystallisirt erhalten. Bei dieser Operation darf man keinen zu grossen Ueberschuss an Kali anwenden, so wie auch keine zu concentrirte Flüssigkeit, weil sonst der Alkohol eine concentrirte Lösung von dem neutralen Salze abscheidet. Hat man zu wenig Kali angewandt, so erhält man ein saures Salz eingemengt, welches sich in dem Alkoholgemisch nicht durch einen neuen Zusatz von Kali in das neutrale zurückführen lässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser werden grosse, glasglänzende Krystalle erhalten, welche dem sogenannten 1 und 1gliedrigen System angehören. Versetzt man die Lösung des Salzes mit überschüssigem Kali, so schiesst doch beim freiwilligen Verdunsten neutrales Salz in grossen Krystallen an; wird dagegen die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet,

so erhält man eine nicht krystallisirte, klebrige Masse (Ist diese ein basisches Salz?). Es ist nicht zersetzt, Wasser scheidet es von dem Kali ab, welches beim freiwilligen Verdunsten in der Flüssigkeit zurückbleibt, während das neutrale Salz daraus anschiesst. Von den 6 Atomen Wasser des neutralen Salzes gehen 5 At. oder 15,48 Procent bei $+ 100^{0}$ weg, aber das sechste Atom kann nicht einmal bei $+ 150^{0}$ entfernt werden. Das Salz hat einen bitteren Geschmack, ist völlig neutral, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

b) *Zweifach*, $\dot{K}\bar{A}\lambda + \dot{H}\bar{A}\lambda$, wird auf ähnliche Weise erhalten, wenn man Alloxan im Ueberschuss anwendet. Die Lösung in Wasser wird mit Alkohol vermischt, welcher das Salz sogleich in krystallinischen Körnern ausfällt, die sich nachher in der Ruhe nicht mehr vermehren. Löst man Alloxan in Alkohol und setzt dann Kalilösung tropfenweise hinzu, so scheidet sich das Salz in Gestalt einer amorphen, klebrigen Masse ab, welche sehr langsam krystallinische Form annimmt. Schlieper fügt, ziemlich unbegreiflich hinzu: „Eben so wenig konnte dieses Salz durch Alkohol aus der mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten Lösung des neutralen Salzes in Wasser gefällt werden.“ Wird nicht das neutrale Salz durch diese Säuren zersetzt?

Das zweifach-alloxansaure Kali ist nach dem Trocknen im luftleeren Raume ein weisses krystallinisches Mehl, welches stark sauer reagirt und welches sich in der Luft roth färbt, besonders, wenn man es in der Luft trocknet. Es ist schwer

löslich in Wasser. Wird die Lösung verdunstet, so bleibt es gummiähnlich zurück, wird aber allmälig krystallinisch. Es ist schwerlöslich in Alkohol, aber es löst sich doch nicht um so viel mehr auf, als das neutrale, dass wenn man bei der Bereitung des Salzes die Flüssigkeit, aus welcher Alkohol nichts mehr ausfällt, mit Kalilauge vermischt, nach einigen Stunden noch eine nicht so unbedeutende Quantität von dem neutralen Salze anschiesst.

Das *Natronsalz*. Das *neutrale* ist so zerfliesslich, dass es durch Alkohol als eine concentrirte Lösung ausgefällt wird. Verdunstet man diese dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure, so zeigen sich allerdings Merkmale von einer warzenförmigen Krystallisation, aber diese lässt sich schwierig von der zähen Mutterlauge trennen. Das *saure* Salz scheint ebenfalls zerfliesslich zu sein.

Ammoniumoxydsalze. a) *Neutrales* ist schwierig zu bereiten. Man löst das saure in kaustischem Ammoniak auf und vermischt die Lösung mit starkem Alkohol, worauf es nach einigen Stunden entweder krystallisirt oder sich in Gestalt einer concentrirten Lösung abscheidet, welche nachher krystallinisch erstarrt. Sowohl beim Verdunsten, als auch beim Trocknen verliert es Ammoniak, wodurch es in das saure übergeht.

2. *Zweifach*. $\dot{A}m\bar{A}\lambda + \dot{H}A\lambda$. Dieses Salz kann nicht aus Alloxan mit Ammoniak bereitet werden, weil das Alloxan durch das Ammoniak in Mykomelinsäure umgesetzt wird (Jahresb. 1839, S. 598). Man bereitet es daher durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und nachheriges Ver-

dunsten, wobei es in harten, glänzenden Krystallen anschiesst, welche gewöhnlich einen Stich ins Gelbe haben. Sie gehören zu dem sogen. 2 und 1 gliedrigen System. Das Salz reagirt sauer, löst sich in weniger als in 4 Theilen Wasser und wird daraus durch Alhohol ausgefällt. Bei der trocknen Destillation gibt es zuerst ein Sublimat von saurem kohlensauren Ammoniak und Cyanammonium, nachher kommt Oxamid und Harnstoff.

Barytsalze. a) *Neutrales*, $\dot{B}a\bar{A}\lambda + 2\dot{H}$, wird am besten auf die Weise erhalten, dass man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Alloxan in Wasser mit der $1\frac{1}{2}$fachen Volummenge einer ebenfalls in der Kälte gesättigten Lösung von Chlorbarium vermischt. Dieses Gemische wird bis zu $+ 60^0$ bis $+ 70^0$ erhitzt und dann tropfenweise mit einer Lösung von Kalihydrat vermischt und durchgeschüttelt. Dabei schlägt sich das Barytsalz käsig nieder, löst sich aber beim Umschütteln wieder auf. Man fährt mit dem Zusetzen des Kali's fort, so lange sich der Niederschlag wieder auflöst. Wenig Augenblicke nachher scheidet sich dann das Barytsalz in Gestalt eines schweren Krystallmehls ab. Hat man zu viel Kali hinzugesetzt, so dass der Niederschlag käsig bleibt, so hilft man leicht diesem Uebelstande ab, wenn man ein wenig mehr von der Alloxanlösung hinzufügt, welche die käsige Masse auflöst. Bei richtiger Behandlung bleibt so wenig Alloxan in der Flüssigkeit zurück, dass ein neuer Zusatz von Kali nicht mehr die Mühe belohnt. Das Zusetzen des Kali's muss jedoch rasch auf einander geschehen, weil das Salz sonst leicht anfängt sich zu körnen, ehe alles Alloxan zersetzt worden ist.

Im Uebrigen ist nichts von den Eigenschaften des Salzes angegeben worden. Vermuthlich war den bekannten keine neue mehr hinzuzufügen.

b) *Zweifach*, $\dot{Ba}\bar{A}\lambda + \dot{H}\bar{A}\lambda + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man 2 Atome von dem neutralen Salze mit 1 Atom oder mit ein wenig mehr verdünnter Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt ist, vermischt und die Lösung, welche, wenn mehr als 1 Atom von der Säure angewandt wird, einen Ueberschuss an Alloxansäure enthält, in gelinder Wärme concentrirt, worauf sie allmälig in Krystallkrusten, die aus undurchsichtigen Warzen zusammengewachsen sind, anschiesst. Dieses Salz wird auch aus einer Lösung von dem sauren Ammoniumoxydsalz erhalten, wenn man sie mit Chlorbarium vermischt und bei $+ 30^{0}$ verdunsten lässt. Es krystallisirt dann in seideglänzenden Warzen, ist sauer, viel löslicher in Wasser als das neutrale, und freie Alloxansäure vermehrt die Löslichkeit. Es löst sich auch in Alkohol auf und dieser fällt es nicht aus einer concentrirten Lösung in Wasser aus.

c) *Basisches*. Versetzt man eine Lösung von Alloxan mit Barytwasser im Ueberschuss oder wird ein Gemische von Alloxan und Chlorbarium mit kaustischem Ammoniak vermischt, so scheidet sich eine gelatinöse, basische Verbindung ab, welche stark alkalisch ist, sich in vielem Wasser auflöst und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Aber sie scheint doch keine Alloxansäure zu enthalten, weil sie mit Säure weder neutrale noch basische alloxansaure Baryterde wiederbildet. Es ist ein Verwandlungsproduct und die Flüssigkeit, woraus es sich abgeschie-

den hat, enthält Harnstoff. Die eigentliche Natur ist nicht genauer untersucht worden.

Kalksalze. a) *Neutrales*, $\dot{Ca}\bar{A}\lambda + 5\dot{H}$, wird erhalten, wenn man das neutrale Kalisalz mit Chlorcalcium fällt, wobei es sich körnig abscheidet. Sind die Lösungen verdünnt und überlässt man sie der freiwilligen Verdunstung, so schiesst es in kleinen, glänzenden Krystallen an, welche bei $+ 100^{\circ}$ Wasser verlieren und dadurch zu Pulver zerfallen. Das Salz ist löslicher in Wasser, als das Barytsalz, und es wird daraus durch Alkohol niedergeschlagen, worin es unlöslich ist.

b) *Zweifach*, $\dot{Ca}\bar{A}\lambda + \dot{H}\bar{A}\lambda + 5\dot{H}$, wird erhalten, wenn man das saure Ammoniumoxydsalz mit Chlorcalcium vermischt. Aus concentrirter Lösung fällt es pulverförmig nieder, aus einer verdünnteren schiesst es nach einigen Tagen in schönen Krystallen an, welche in der Luft ihr Krystallwasser verlieren. Das Salz löst sich in 20 Theilen Wasser, hat einen herben bitteren Geschmack und wird nicht aus seiner Lösung durch Alkohol niedergeschlagen.

Im Uebrigen gibt das Alloxan diese Salze auch mit Kalkhydrat, und wenn dieses Hydrat im Ueberschuss vorhanden ist, ein basisches Salz, analog dem entsprechenden von Baryt.

Talkerdesalz, $\dot{Mg}\bar{A}\lambda + 5\dot{H}$, wird wie das Kalksalz erhalten, aber es fällt nicht aus einer stärkeren Lösung nieder, sondern es schiesst in seideglänzenden, zu Warzen zusammengewachsenen Nadeln an, ähnlich dem chinasaurem Kalk. Es ist ziemlich löslich in Wasser und auch etwas löslich in Alkohol.

Das *Manganoxydulsalz*, bereitet wie das Kalksalz, fällt weiss nieder, aber es ist löslich in einem Ueberschuss von dem hinzugesetzten Manganoxydulsalze. Es ist kalihaltig und metamorphosirt. In der Luft wird es braun, zerfliesst und trocknet dann zu einer gummiähnlichen Masse ein. Kohlensaures Manganoxydul löst sich in Alloxansäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim freiwilligen Verdunsten krystallinische Körner gibt. Weiter wurde es nicht untersucht.

Zinksalze. Das Salz, welches durch Fällen eines Zinksalzes mit alloxansaurem Kali oder Alloxansäure niedergeschlagen wird, oder welches beim Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd entsteht, in welchem letzteren Falle es ungelöst bleibt, während die Flüssigkeit das saure Salz aufgelöst enthält, ist nicht neutral, sondern *basisch* $= \dot{Z}n^3 \overline{A}\lambda^2 + 8\dot{H}$.

Das *zweifachsaure* ist leicht löslich und trocknet zu einem Gummi ein, welches sich allmälig in eine krystallinische Masse verwandelt, welche aus $\dot{Z}u \overline{A}\lambda + \dot{H} \overline{A}\lambda + 4\dot{H}$ besteht. Es ist löslich in Alkohol, schmeckt süsslich, aber nicht metallisch.

Das *Cadmiumsalz*, gebildet durch Fällen mit dem Kalisalze, enthält Kali. Cadmium löst sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Alloxansäure auf und bildet damit ein saures Salz.

Nickelsalze. a) *Neutrales,* $\dot{N}i \overline{A}\lambda + 2\dot{H}$. Kohlensaures Nickeloxyd löst sich leicht in Alloxansäure auf, und die sehr saure Lösung trocknet im luftleeren Raume zu einem grünen klebrigen Gummi ein, welches keine krystallinische Form annimmt. Alkohol fällt daraus das neutrale Salz in grünen

Flocken. Trocknet man diese in der Luft, so zerfliessen sie zuerst und darauf trocknen sie zu einer grünen durchsichtigen Masse ein. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume bildet es ein hellgrünes Pulver, welches sich in der Luft erhält.

Schlieper gibt an, dass es beim Auflösen in Wasser einen geringen Rückstand zurücklässt. Die Lösung trocknet zu einer grünen, glasglänzenden Masse ein, welche nach dem Trocknen bei + 100° aus $\dot{N}i^3 \bar{A}\lambda^2 + \dot{H}$ besteht. Aber wenn es vor dem Auflösen neutral war und nun basisch geworden ist, so entsteht die Frage: was ist aus der Alloxansäure des dritten Nickeloxyds-Atom geworden? Man kann gewiss nicht annehmen, dass sie in dem Ungelösten zurückgeblieben ist.

Die mit Alkohol ausgefällte Lösung enthält ein saures Salz, welches zu einem grünen Gummi eintrocknet.

Das *Kobaltsalz* ist löslich, roth und gummiähnlich, aber es wird allmälig krystallinisch.

Bleioxydsalze. a) *Neutrales*, $\dot{P}b \bar{A}\lambda + \dot{H}$. Aus einer Lösung von kohlensaurem Bleioxyd in Alloxansäure bis zur Sättigung fällt Alkohol eine chemische Verbindung von neutralem und saurem Salz aus, aus welcher Wasser das letztere auszieht und das erstere zurücklässt, welches ein weisses lockeres Pulver ist, dass nicht bei + 100° das Atom Wasser verliert, was es enthält.

b) *Zweifach*, $\dot{P}b \bar{A}\lambda + \dot{H} \bar{A}\lambda + 2\dot{H}$, bleibt zurück, wenn man die Alloxansäure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, zuweilen gummiähnlich und zuweilen bis auf den letzten Tropfen krystallisirt.

Die Krystallisation desselben wird befördert, wenn man bei einer gewissen Concentrirung die Lösung mit Alkohol vermischt, bis sie zu opalisiren anfängt. Es schiesst in feinen, seideglänzenden Nadeln an, welche zu Warzen zusammen wachsen, in der Luft allmälig Krystallwasser verlieren und gelb werden, ohne sonst eine andere bemerkbare Veränderung in der Zusammensetzung. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol zersetzt, sowohl im aufgelösten als auch im festen Zustande, indem der Alkohol Säure auszieht und eine Verbindung von 2 Atomen neutralem und 1 At. zweifach-alloxansaurem Bleioxyd abscheidet $= 2\dot{Pb}\overline{A}\lambda + (\dot{Pb}\overline{A}\lambda + \dot{H}\overline{A}\lambda)' + 7\dot{H}$. Sie wird durch wasserfreien Alkohol aus der Lösung in Wasser in Gestalt einer käsigen Masse niedergeschlagen, die mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet werden muss, weil sie sich in der Luft in eine durchsichtige, gummiähnliche Masse verwandelt. Sie bildet ein weisses Pulver und verliert bei $+ 100^{0}$ 6 Atome von ihrem Krystallwasser. Wasser löst daraus das saure Salz auf.

b) *Basisches*, $\dot{Pb}^{3}\overline{A}\lambda^{2} + \dot{H}$, schlägt sich aus einer Lösung von Bleiessig nieder, wenn man Alloxansäure hineintropft. Es bildet nach dem Trocknen ein weisses, perlmutterglänzendes, in Wasser unlösliches Pulver.

Kupferoxydsalze. a) *Neutrales*, $\dot{Cu}\overline{A}\lambda + 4\dot{H}$. Sättigt man eine Lösung der Alloxansäure mit frisch gefälltem und noch feuchtem kohlensauren Kupferoxyd, so erhält man eine grüne Lösung, welche Kupferoxyd im Ueberschuss enthält. Man

filtrirt die Lösung und vermischt sie tropfenweise mit Alloxansäure, bis sie hellblau geworden ist, aber man lässt von Zeit zu Zeit einen Tropfen davon auf einem Uhrglase eintrocknen; so lange man dann sieht, dass er nicht krystallisirt, hat man noch nicht Säure genug hinzugesetzt. Nach freiwilligem Verdunsten schiesst das Salz dann in schönen, blauen, glänzenden Warzen an. Bei + 100° geht die Farbe in Grün über und das Salz wird undurchsichtig, hat dann aber noch nicht sein Krystallwasser verloren. Es löst sich in 5 bis 6 Theilen Wasser. Die Lösung wird beim Erhitzen ebenfalls grün. Alkohol scheidet dann grüne Flocken daraus ab.

b) *Basisches*, $\dot{C}u^3 \bar{A}\lambda^2 + \dot{H}$, fällt aus der mit kohlensaurem Kupferoxyd übersättigten Alloxansäure nieder, wenn man sie stehen lässt, in Gestalt von blaugrünen Flocken, die nach dem Trocknen ein grünblaues, in Wasser unlösliches Pulver bilden. Die Lösung, woraus sie sich abgesetzt haben, trocknet zu einer schwarzgrünen nicht krystallinischen Masse ein.

Das *Quecksilberoxydsalz*, $\dot{H}g \bar{A}\lambda + 3\dot{H}$, wird erhalten, wenn man kohlensaures Quecksilberoxyd in Alloxansäure auflöst und die Lösung mit Alkohol fällt, wodurch sich das Salz in Gestalt eines schuppigen Pulvers abscheidet. Bei + 100° verliert es die Hälfte von dem Krystallwasser und lässt eine Verbindung von 2 Atomen neutralem Salz mit 3 At. Wasser zurück.

Mit *Aethyloxyd* konnte die Alloxansäure nicht verbunden werden.

Verwandlungen der Alloxansäure durch Wärme.

Wird eine Lösung von Alloxansäure gekocht,

so fängt sie an sich mit Entwickelung von Kohlensäure zu zersetzen, aber die Zersetzung findet langsam statt und erfordert anhaltendes Kochen, indem man von Zeit zu Zeit Wasser zusetzt. Am besten geschieht sie auf die Weise, dass man eine concentrirte Lösung von der Säure in einer Schale von Platin oder Silber in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhält, wobei sie sich durch weggehende Kohlensäure aufbläht, aber nach 2 bis 3 Stunden in ruhigen Fluss kommt. Sie hat sich dann in Kohlensäure und in zwei feste Stoffe getheilt, von denen einer eine in kaltem Wasser unlösliche Säure ist, *Leukotursäure*, (von λευκος, weiss, und ὀυρος, Harn) genannt der andere neutral und löslich ist, und den Namen *Difluan* erhalten hat.

Leukotursäure

Wird der erstarrte Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, so trübt er sich sogleich und setzt 30 bis 40 Procent *Leukotursäure* vom Gewicht der angewandten Alloxansäure ab, in Gestalt eines weissen Pulvers.

Diese Säure bildet ein weisses, körnig krystallisirtes Pulver, löst sich nicht in kaltem Wasser auf, aber ziemlich leicht in siedendem, woraus sie sich in Krystallkörnern wieder absetzt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,17	6	31,21
Wasserstoff	2,74	6	2,60
Stickstoff	24,52	4	24,55
Sauerstoff	41,57	6	41,64.

Durch die Analyse des Ammoniaksalzes wurde die Formel $\dot{H} + C^6H^4N^4O^5$ bestimmt. $\dot{H}\ddot{C} + \dot{C}NH$, *Iminoxalsäure?*

Diese Säure verändert sich nicht durch Säuren. Sie kann ohne Veränderung mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht gekocht werden, vereinigt sich mit Alkalien und Salzbasen, aber sie verträgt in dieser Verbindung keine Wärme, sondern sie verwandelt sich dadurch in 2 Atome Ammoniak und 3 Atome Oxalsäure, indem dabei 4 At. Wasser zersetzt werden. Ammoniak bringt jedoch nicht diese Veränderung hervor.

Wird die Säure in Kalihydrat aufgelöst, so kann sie daraus wieder ausgefällt werden. Lässt man aber die Lösung eine Zeitlang stehen, so fängt sie an nach Ammoniak zu riechen, und dann enthält sie Oxalsäure. Durch Kochen geschieht diese Zersetzung vollständig."

Schlieper hat nicht versucht, in einer niedrigen Temperatur Salze von dieser Säure hervorzubringen, sondern er hat nur das Ammoniumoxydsalz studirt. Man erhält es durch Auflösen der Säure in Ammoniak. Es verträgt das Kochen und Verdunsten, und schiesst in voluminösen, feinen Nadeln an. Die Leukotursäure wird durch Säuren nicht sogleich aus der Lösung dieses Salzes gefällt, sondern sie schiesst dann allmälig in grossen, durchsichtigen Körnern an. Das Ammoniaksalz fällt salpetersaures Silberoxyd weiss, aber der Niederschlag wird sehr rasch caffeebraun. Wird der Niederschlag mit Wasser gekocht, so scheidet sich unter Entwickelung von Gas metallisches Silber ab, und die Flüssigkeit enthält dann Oxalsäure.

Der neutrale lösliche Körper, Difluan, kann nach dem Verdunsten bis zur Syrupdicke mit wasserfreiem Alkohol ausgefällt werden, wenn man den Alkohol so lange hinzusetzt, als er noch Trü-

bung bewirkt. Er scheidet sich dann in weissen Flocken ab, welche mit wasserfreiem Alkohol gewaschen werden, indem man dabei den Zutritt der Luftfeuchtigkeit verhindert, worauf man ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. Er ist dann ein weisses, voluminöses, etwas zusammengebackenes Pulver, welches mit grösster Begierde Feuchtigkeit aus der Luft condensirt und damit zu einem gummiähnlichen Körper zusammenfliesst. Erhitzt man ihn zu + 100°, so schmilzt er und gibt unter Aufblähen Dämpfe von Alkohol. Nachdem der Alkohol weggegangen ist, ist er eine durchsichtige, gummiähnliche, blasige Masse, welche sich leicht zu einem feinen, weissen Pulver zerreiben lässt. Das Difluan hat einen scharf bitteren, etwas salzigen Geschmack, fängt in der Luft sogleich an feucht zu werden und zusammen zu backen, löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen auf und die Lösung reagirt schwach sauer auf Lackmuspapier. In wasserfreiem Alkohol ist es unauflöslich, aber etwas löslich in wasserhaltigem.

Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	32,76	6	33,23
Wasserstoff	3,85	8	3,69
Stickstoff	25,75	4	26,14
Sauerstoff	37,64	5	36,94

$= C^6H^8N^4O^5$, vielleicht $= \dot{H} + C^6H^6N^4O^4$. Es enthält also 1 Aequivalent Wasserstoff mehr und 1 Atom Sauerstoff weniger als die Leukotursäure. Es ist leicht zu berechnen, dass aus 4 At. wasserhaltiger Alloxansäure 1 At. wasserhaltige

Leukotursäure, 1 At. Difluan, 4 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser entstehen.

Schlieper betrachtet es als neutral, aber es ist aus seinen Verhältnissen offenbar, dass es in die Klasse der schwachen Säuren gehört. Von Ammoniak wird es neutralisirt, ohne zersetzt zu werden, aber das Ammoniak geht davon beim Verdunsten wieder weg. In einer mit Ammoniak versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd bildet es einen weissen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Zersetzen durch Schwefelwasserstoff das Difluan wieder gibt. Auf ähnli- Weise bildet es eine weisse Verbindung mit Silberoxyd.

Durch Salpetersäure wird das Difluan in Alloxan verwandelt. Fällt man das Difluan mit Alkohol aus seiner concentrirten Lösung in Wasser, so bleibt ein wenig in dem wasserhaltigem Alkohol aufgelöst, und wird diese Lösung langsam bis zur Hälfte verdunstet, so setzt sich daraus eine krystallinische Kruste ab, die ein neuer Körper ist, der aber in zu geringer Menge erhalten wurde, um genauer studirt werden zu können. Die abgegossene Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten bis zum Syrup mit wasserfreiem Alkohol noch Difluan.

Schlieper führt nicht an, ob sich der neue Körper bildet, wenn man die Lösung des reinen Difluans in wasserhaltigem Alkohol verdunstet, oder ob er ein Neben-Product von der Zersetzung der Alloxansäure in der Wärme ist, in welchem Falle die Berechnung einer geraden Theilung dieser Säure in Leukotursäure, Difluan, Kohlensäure und Wasser einen geringen Werth haben würde.

Verwandlun[g] des Alloxan[tins] durch Salzsäure.

Kocht man eine Lösung von Alloxantin, die mit Salzsäure in einiger Menge versetzt ist, rasch ein, bis nur noch ein geringes Volum davon übrig ist, so trübt sich der Rückstand beim Erkalten, indem sich ein neu gebildeter Körper, gemengt mit Alloxantin, daraus abscheidet. Nach dem Abscheiden der Flüssigkeit wird das Alloxantin mit Salpetersäure ausgezogen, wobei der neue Körper zurückbleibt, welcher eine Säure ist, die den Namen *Allitursäure* erhalten hat. Man löst sie in 15 bis 20 Theilen siedenden Wassers auf, woraus sie sich beim Erkalten in Gestalt eines gelblichen, krystallinischen Pulvers wieder absetzt. Ob ihr die Farbe angehört, ist unentschieden. Sie kann wenigstens nicht mit Thierkohle aus der siedenden Lösung weggenommen werden.

Die Säure wurde nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	36,24	6	36,24
Wasserstoff	3,32	6	3,02
Stickstoff	28,19	4	28,19
Sauerstoff	32,35	4	32,65.

Wahrscheinlich besteht sie aus $\dot{H} + C^6H^4N^4O^3$.

Sie wird in der Wärme durch fixe Alkalien zersetzt, gleichwie die vorhergehenden Körper, unter Entwickelung von Ammoniak; aber sie vereinigt sich mit Ammoniak zu einem Salz, welches beim freiwilligen Verdunsten in fast farblosen, glänzenden Krystallen erhalten wird. Das Salz wurde nicht analysirt.

Kocht man die Säure mit Kalihydrat im Ueberschuss, so lange sich dabei noch Ammoniak entwickelt, und wird dann das Kali noch siedend

heiss mit Salzsäure gesättigt, so scheidet sich ein weisser Körper ab, welcher ein Kalisalz ist, und welches bei der Analyse aus $\dot{K} + C^{18}H^{16}N^{10}O^{18}$ zusammengesetzt gefunden wurde.

Wird die Lösung des Alloxantins in Salzsäure, welche beim Ausziehen der Allitursäure erhalten wurde, mit Schwefelwasserstoff behandelt, so setzt sich Alloxantin daraus ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit wenig Salpetersäure versetzt, um die gebildete Dialursäure in Parabansäure zu verwandeln, und verdunstet. Sie fängt dann bald an, sich durch einen gelben Niederschlag zu trüben. Hat dessen Bildung aufgehört, so wird er abfiltrirt. Der Rückstand gibt beim Verdunsten Parabansäure.

Der gelbe Körper ist ein saures Ammoniaksalz von einer neuen Säure, welche *Dilitursäure* genannt worden ist. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird dieses Salz in gelben, glänzenden Blättern krystallisirt erhalten. Die Säure konnte nicht isolirt dargestellt werden, aber sie lässt sich auf andere Basen übertragen. Sie hat eine grosse Neigung saure Salze mit den Alkalien zu bilden, woraus stärkere Säuren nicht das Alkali ausziehen. Man kann sie in concentrirter Schwefelsäure auflösen und Wasser scheidet sie unverändert wieder ab.

Das *Ammoniumoxydsalz* ist unlöslich in kaltem Wasser, aber es löst sich in siedendem, woraus es, wie schon angeführt wurde, in gelben Blättern anschiesst. Es löst sich nicht in kaustischem Ammoniak, und die Krystalle verlieren nichts von ihrem Glanze. Dies ist eine grosse Anomalie; es ist nicht sehr wahrscheinlich, dass

eine Säure, welche in ihrem sauren Salze die Base mit so grosser Kraft gebunden enthält, nicht auch ein neutrales Salz sollte bilden können, löslich oder unlöslich in Wasser, und dies scheint anszuweisen, dass was hier als ein saures Ammoniumoxydsalz betrachtet wird, ein solches nicht ist, sondern irgend etwas anderes, vielleicht ein Amid. Nach dem Erhitzen lässt es sich entzünden und es verglimmt dann wie Zunder. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	25,37	8	25,18
Wasserstoff	3,31	12	3,15
Stickstoff	29,93	8	29,71
Sauerstoff	41.49	10	41,96

Schlieper berechnet es zu $N\dot{H}^4 + C^8H^2N^6O^8 + \dot{H}$.

Wird dieser Körper mit einer verdünnten Lösung von Kali (in einer starken ist er unlöslich) gekocht, so löst er sich unter Entwickelung von Ammoniak auf, welches man verdunsten lässt. Wird dann die Flüssigkeit noch mit Alkali vermischt, bis der entstehende Niederschlag anfängt bleibend zu werden, so setzt sich beim Erkalten ein neutrales Kalisalz in schön citronengelben Nadeln ab, welche in Wasser leicht löslich sind, sich aber in Alkohol nicht auflösen. Dieses Salz, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, verpufft schwach, gibt Kohlensäure und Cyansäure in Gasform, und lässt cyansaures Kali ohne abgeschiedene Kohle zurück.

Vermischt man die Auflösung dieses Salzes in Wasser mit Salzsäure, so schlägt sich ein gelbweisses Pulver nieder, welches saures dilitursaures Kali ist. Es ist wenig löslich in kaltem Was-

ser, aber es löst sich in siedenden auf und krystallisirt beim Erkalten. Es verpufft beim Erhitzen. In dem neutralen Salze wurden, nach dem Trocknen bei $+ 100^0$, 34,33 und in dem sauren 21,78 Procent Kali gefunden. Danach berechnet er die Formeln für die Zusammensetzung des neutralen $= 2\dot{K}\ C^8H^2N^6O^8 + 3\dot{H}$ und für die des sauren $= \dot{K} + C^8H^2N^6O^8 + 2\dot{H}$.

Das neutrale Kalisalz fällt salpetersaures Silberoxyd mit citronengelber Farbe. Beim Erhitzen verpufft es fast, wie ein Knallsalz, wodurch seine Analyse missglückte. Es scheint klar zu sein, dass diese Säure eine gepaarte Salpetersäure ist.

Schlieper betrachtet die Versuche über diese Stoffe nur als eine Vorarbeit für eine gründlichere Untersuchung.

Zum Schluss will ich noch einige Worte über ein Paar Producte anführen, welche von Neuem nicht wieder hervorgebracht werden konnten. Als er einmal Alloxan aus Lithensäure durch Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht bereitete, erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dünnen Brei von Alloxan, gemengt mit noch unangegriffener Lithensäure. Die davon abgegossene Säure wurde zwischen $+ 40^0$ und $+ 50^0$ concentrirt, und dann hatte sie sich nach 12stündiger Abkühlung in einen gelben Brei verwandelt, woraus eine braune, saure Flüssigkeit abgeschieden werden konnte, mit Zurücklassung eines gelben krystallinischen Pulvers, welches er für ein saures Ammoniumoxydsalz von einer neuen Säure
drilursäure. hält, die er *Hydrilursäure* nennt.

Dieses wurde in 20 Theilen siedenden Was-

sers aufgelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt, worauf sie beim Erhalten das Salz in schneeweissen, mikroscopischen Nadeln absetzte, von denen durch Verdunsten der Mutterlauge noch mehr erhalten wurde. Auch dieses Salz hatte die Eigenschaft, dass es sich nicht durch die stärksten Säuren zersetzte. Aber beim Kochen mit Kali entwickelte es Ammoniak, und aus der heissen Lösung des Kalisalzes konnte die Säure durch Salzsäure kalifrei abgeschieden werden. Dieser Umstand kann Veranlassung geben zu glauben, dass das primitiv Aufgelöste kein Ammoniumoxydsalz gewesen ist, sondern ein anderer Körper.

Man erhält die Säure in feinen Nadeln angeschossen, wenn eine nicht gar zu starke Lösung von dem Kalisalze siedend mit Salzsäure im grossen Ueberschuss vermischt wird. Die Säure schiesst dann beim Erkalten an. Nach dem Waschen und Trocknen ist sie ein weisses krystallinisches Pulver. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich mehr in siedendem, was aber langsam stattfindet, und ist unlöslich in Alkohol. Schwefelsäure löst sie ohne Schwärzung auf. Wasser fällt dann einen Theil wieder aus, aber nicht alles.

Die bei $+100^0$ getrocknete Säure wurde analysirt und gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,60	12	34,70
Wasserstoff	2,41	10	2,40
Stickstoff	20,79	6	20,47
Sauerstoff	41,20	11	42,43

was er nach dem Resultate der Analyse des Silbersalzes zu $2\dot{H} + C^{12}H^6N^6O^9$ berechnet, worin 2 Atome Wasser durch 2 Atome Basis ersetzt

werden. Sie gehört zu den gepaarten Säuren, worin auch der Paarling die Base sättigt. Sie treibt Kohlensäure aus Alkalien.

Das *Kalisalz* ist leicht löslich in Wasser, schiesst in Warzen an und ist unlöslich in Alkohol. Sie gibt kein saures Salz, selbst Essigsäure scheidet aus seiner Lösung die Hydrilursäure ohne Kali ab.

Das *Natronsalz* ist schwer löslich in Wasser und schlägt sich aus einer warmen Lösung der Säure in kohlensaurem Natron in krystallinischen Körnern nieder. Es ist unlöslich in Alkohol. Es enthält viel Krystallwasser, wovon nach dem Trocknen bei + 100° 5 Atome zurückbleiben.

Hydrilursalpetersäure.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird durch Behandlung der mit Kohle behandelten Lösung des primitiven Products in warmem kaustischen Ammoniak erhalten. Sich selbst überlassen setzt die Lösung das neutrale Salz in langen platten, silberglänzenden, weissen Nadeln ab, welche 1 At. Krystallwasser enthalten. Säuren fällen daraus das saure Salz.

Das *Silberoxydsalz* bildet einen weissen Niederschlag, welcher bei + 100° leicht grau wird.

Wird die Hydrilursäure mit Wasser zu einem Brei angerührt und dieser mit seinem halben Volum Salpetersäure vermischt und erhitzt, so entwickeln sich Stickoxydgas und Kohlensäuregas. Die eingelegte Säure verändert nicht ihr Ansehen; man kühlt ab, wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, setzt Wasser hinzu, und wäscht das Ungelöste ab. Zur Reinigung löst man es in concentrirter Schwefelsäure auf, fällt es mit Wasser wieder aus und wäscht. Es ist eine Säure, welche *Nitrohydrilursäure*, *Hydrilursalpetersäure* ge-

nannt worden ist. Wird sie nach dem Trocknen erhitzt, so brennt sie mit Verpuffung wie Schiesspulver ab. Sie löst sich wenig in warmem Wasser, ist unlöslich in Alkohol und Ammoniak. Sie löst sich in Salpetersäure und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Kali löst sie ohne Entwickelung von Ammoniak auf, Säuren fällen sie unverändert wieder aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	23,21	8	23,47
Wasserstoff	1,24	4	0,97
Stickstoff	20,54	6	20,77
Sauerstoff	55,01	14	54,79

Hippursäure und ihre Salze.

Schwarz[1]) hat die Salze der Hippursäure untersucht. Er fand, dass sie in grösster Quantität aus Pferdeharn erhalten wird, und dass der Harn von Rindvieh nur sehr wenig gibt. Auch brachte er sie bei sich selbst hervor durch Einnehmen von 2 Drachmen Benzoësäure, was ohne alle Unbequemlichkeit geschah, und was am anderen Morgen einen sehr sauren Harn zur Folge hatte, aus welchem Salzsäure Hippursäure fällte, die aber roth gefärbt war.

Um die Hippursäure zu entfärben, fand er es am besten, dass man sie mit Kalkmilch kocht, wobei der Kalk-Ueberschuss viel von der Farbe wegnimmt. Fällt man dann die Lösung mit kohlensaurem Kali, so nimmt der kohlensaure Kalk einen neuen Theil von der Farbe weg. Wird die Säure dann mit Salzsäure wieder ausgefällt, und wiederholt man mit ihr dieselbe Behandlung noch einmal, wobei man zur Vermehrung des kohlen-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIV, 29.

sauren Kalks noch Chlorcalcium hinzusetzt, ehe der Kalk durch das kohlensaure Alkali ausgefällt wird, so erhält man die Säure blendend weiss.

Das *Kalisalz.* a) *Neutrales*, $\dot{K}\overline{H}i + 2Aq$, wird durch Sättigen der Säure mit Kali erhalten. Es krystallisirt in darmähnlich gewundenen Krusten, die aus mikroscopischen rhombischen Prismen zusammen gewachsen sind. Wie gut man auch das Färbende aus der Säure wegschaffen mag, so glückt es doch nicht, das Salz ohne einen Stich ins Gelbe zu erhalten. Es ist löslich in Alkohol und Aether, mehr in der Wärme als kalt. Es verliert das Krystallwasser bei + 100° und wird wasserfrei.

b) *Zweifach*, $\dot{K}\overline{H}i + \dot{H}\overline{H}i + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz mit einem Ueberschuss von der Säure versetzt und zur Krystallisation verdunstet, wobei es in breiten, atlasglänzenden Blättern anschiesst. Bei + 100° verliert es die 2 Atome oder 4,342 Procent Krystallwasser.

Das *Natronsalz*, $2\dot{N}a\overline{H}i + \dot{H}$, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es schiesst zu einer krystallinischen Masse an, welche durch Trocknen bei + 100° auf 2 Atome Salz 1 Atom Wasser behält.

Das *Ammoniumoxydsalz.* Das *neutrale* wird nicht auf nassem Wege erhalten, weil es beim Verdunsten sauer wird. Das Sättigen der Säure mit Ammoniakgas wurde nicht versucht. *Zweifach*, $\dot{A}m\overline{H}i + \dot{H}\overline{H}i + 2\dot{H}$, schiesst während des Verdunstens in quadratischen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung an. Auf Wasser geworfen,

hrt es umher, wie buttersaure Baryterde. Es öst sich leicht sowohl in Wasser als auch in lkohol, und etwas in Aether. Beim Erhitzen is zu + 180° bis + 200° gibt es Ammoniak nd lässt die Hippursäure roth gefärbt zurück.

Das *Barytsalz*, $\dot{Ba}\bar{Hi} + \dot{H}$, ist löslich und chiesst in Krusten an, zusammengesetzt aus mikroscopischen quadratischen Prismen. Bei + 100° vird es wasserfrei.

Das *Strontiansalz*, $\dot{Sr}\bar{Hi} + 5\dot{H}$, ist schwer öslich in kaltem Wasser und schiesst aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in breiten Blättern an, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Bei + 100° geht das Krystallwasser weg.

Das *Kalksalz*, $\dot{Ca}\bar{Hi} + 3\dot{H}$ schiesst in geschobenen, rhombischen Prismen an, wird bei + 100° wasserfrei.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{Mg}\bar{Hi} + 5\dot{H}$, ist leicht löslich und schiesst warzenähnlich an. Bei + 100° verliert es 4 Atome oder 15,27 Proc. Wasser.

Das *Eisenoxydsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, isabellfarben und voluminös nieder. Es ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, aber es schmilzt in siedendem Wasser zusammen. Das trockne Salz backt bei + 30° zusammen. Es löst sich in warmem Alkohol auf und fällt aus der erkaltenden Lösung zuerst amorph nieder, und nachher gibt sie beim freiwilligen Verdunsten geschobene rhombische Prismen.

Das *Kobaltsalz*, $\dot{Co}\bar{Hi} + 5\dot{H}$, schiesst in rosenrothen Warzen an, die aus mikroscopischen platten Prismen zusammengewachsen sind. Es ist unlöslich in Alkohol und wird durch diesen aus

der Lösung in Wasser niedergeschlagen. [illegible]
+ 100° wird es wasserfrei.

Das *Nickelsalz*, $\dot{N}i\overline{H}i + 5\dot{H}$, ist zieml
schwer löslich in kaltem Wasser, aber es w
doch nicht recht regelmässig krystallisirt erhalt
sondern es bildet undeutlich krystallisirte Krust
Es ist löslich in warmem Spiritus. Bei + 1
wird es wasserfrei.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}u\overline{H}i + 3\dot{H}$, bildet
am leichtesten durch Ausfällen des Barytsalzes
schwefelsaurem Kupferoxyd. Beim Verdun
fällt es in blauen Krystallen nieder, welche
schobene rhombische Prismen sind. Es w
auch aus einem Gemisch von dem Kalisalze
schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten. Es l
sich mit blauer Farbe in Ammoniak und wird
aus nicht durch Alkohol niedergeschlagen.
+ 100° wird es wasserfrei.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b\overline{H}i$, schlägt sich dur
doppelte Zersetzung käsig nieder. Es löst si
etwas in siedendem Wasser und das Aufgelö
scheidet sich beim Erkalten in feinen Büsch
von Nadeln wieder ab, welche 2 Atome Wass
enthalten. Zuweilen verändert das Salz sei
Form und wird breitblättrig, es hat dann no
1 At. Wasser aufgenommen, so dass es nun 3 A
davon enthält. In dieser Gestalt setzt es sich a
verdünnteren Lösungen ab. Bei + 100° wird
wasserfrei.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}g\overline{H}i$, fällt käsig nieder,
aber es löst sich in siedendem Wasser auf, und
setzt sich daraus in seideglänzenden Nadeln ab,

lche 1 Atom Krystallwasser enthalten, was bei 100° verloren geht.

Hippursäure ist eine gepaarte Benzoësäure.

Dessaignes [1]) hat gezeigt, dass sich die Hippursäure durch fortgesetztes Kochen mit Salzsäure d anderen Säuren, selbst Oxalsäure, so wie ch durch Kochen mit kaustischem Alkali in nzoësäure und in Leimzucker theilt. In dem teren Falle erhält man freie Benzoësäure und e Verbindung von dem Leimzucker mit der anwandten Säure, woraus der Zucker durch eine sende Basis abgeschieden werden kann, und dem letzteren Falle erhält man benzoësaures kali und eine Verbindung von Leimzucker mit kali.

Die Hippursäure besteht in wasserfreier Form s $C^{18}H^{16}N^{2}O^{5}$, der Leimzucker nach Mulder's alyse aus $C^{8}H^{14}N^{4}O^{5}$. Es ist also klar, dass Atom Hippursäure nicht die Elemente für beide oducte enthalten kann. Aber sie kann eine von n Säuren, in welchen 2 At. Säure mit 1 At. n dem Paarling verbunden sind, also eine zweisische Säure sein. Betrachtet man dann die ippursäure so, dass sie die doppelte Anzahl der tome von den einfachen Grundstoffen enthält, h. $= C^{36}H^{32}N^{4}O^{10}$, und zieht man davon Atome Benzoësäure $= C^{28}H^{20}O^{6}$ ab, so bleibt r den Paarling $C^{8}H^{12}N^{4}O^{4}$ übrig, worin 2 At. asserstoff und 1 At. Sauerstoff fehlen, um Leimcker zu sein, und die Theilung der Hippurure beruht dann darauf, dass Säuren und Allien durch ihre Vereinigungskraft den Paarling Leimzucker dadurch verwandeln, dass sich die

1) L'Institut, Nr. 622. p. 420.

Bestandtheile von 1 Atom Wasser damit verei- gen. Die Hippursäure besteht dann eben so we- nig aus Benzoësäure und Leimzucker, wie da Salicin aus Saligenin und Traubenzucker, sonde es ist die Veränderung des Paarlings, welche si bestimmt, die Säure fahren zu lassen. Aus die- sem Grunde glückt es auch nicht, aus Leimzucke und Benzoësäure Hippursäure hervorzubringen.

Dessaignes betrachtet jedoch die Hippursäu nicht aus diesem Gesichtspunkte, sondern er ver- gleicht sie, wiewohl etwas gezwungen, mit de Aminsäuren. Seine Angaben haben jedoch nu die Form einer vorläufigen kurzen Mittheilung.

Harn von Thieren.

Boussingault[1]) hat den Harn von verschiede- nen Hausthieren analysirt. In allen fand er Milch- säure und Salze derselben, erkennbar unter an- deren auch durch Pelouze's Probe mit salpeter- saurem Kupferoxyd und Kalkmilch (Vergl. S. 442). Ich empfehle dieses der Aufmerksamkeit derjeni- gen Chemiker, welche in den letzteren Jahren eine Art von Ruhm darin gesucht haben, *nicht* zu finden, was andere vor ihnen gefunden und dargelegt haben. Folgendes sind die Zahlen-Re- sultate dieser Analysen:

Bestandtheile in 1000 Theilen des Harns:

	Schwein	Kuh	Pferd
Harnstoff	4,90	18,48	31,00
Zweifach-kohlensaures Kali	10,74	16,12	15,50
Kohlensaure Talkerde .	0,87	4,74	4,16
Kohlensaure Kalkerde .	Spur	0,55	10,82
Schwefelsaures Kali . .	1,98	3,60	1,18
Phosphorsaures Kali . .	1,02	—	—

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 97.

	Schwein	Kuh	Pferd
Chlornatrium	1,28	1,52	0,74
Milchsaures Kali .	Unbestimmt	17,16	11,28
Milchsaures Natron . .	—	—	8,81
Hippursaures Kali . .	0,00	16,51	4,74
Kieselsäure	0,07	Spur	1,01
Wasser u. unbest. Stoffe	979,14	921,32	910,76

Der Harn dieser Thiere enthält freie Kohlensäure, von welcher die Erdsalze aufgelöst erhalten werden. Stellt man eine offene Flasche mit frischem Harn neben ein anderes Gefäss mit Barytwasser unter dem Recipienten der Luftpumpe, so geht Kohlensäuregas weg und das Barytwasser trübt sich stark, ehe noch die kohlensauren Erden anfangen sich abzuscheiden.

v. Bibra [1]) hat ebenfalls Analysen des Harns von grasfressenden Thieren mitgetheilt, aber er hat seine Resultate nicht so ausgeführt, wie Boussingault, sondern er hat die Stoffe nach ihrer Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten getheilt, wodurch zwar die Resultate unter sich verglichen werden können, aber keinen genaueren Begriff von den verschiedenen Bestandtheilen geben. Ich halte es daher für überflüssig, die speciellen Resultate anzugeben.

Er fand in dem Harn von demselben Thiere, wie dies auch zu erwarten war, die relativen Quantitäten der Bestandtheile niemals gleich. Die Hippursäure fand er sowohl in dem Harn vom Ochsen als auch vom Pferde zuweilen reichlich und zuweilen so sparsam, dass es kaum möglich war, Spuren davon zu erkennen.

---

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LIII, 98.

Der Harn des Pferdes ist meistens trübe von einem aufgeschlämmten Körper, welcher sich daraus absetzt, eine gelbweisse Farbe hat und sich unter einem Mikroscope kugelförmig zeigt, ohne Merkmale von Krystallisation. Er ist eine chemische Verbindung von kohlensaurer Kalkerde und Talkerde mit einem organischen Stoff. Auch darin variiren die Bestandtheile. Er fand bei der Analyse von 3 solchen Absätze:

Kohlensaure Kalkerde	80,9	87,2	87,5
„ Talkerde	12,1	7,5	8,2
Organischen Stoff	7,0	5,3	4,3

Der organische Stoff ist jedoch dabei nicht studirt worden, was aber von grossem Interesse gewesen wäre, da dies eine Methode wäre, aus dem Harn einen Bestandtheil abzuscheiden, welcher schwierig von anderen eben so löslichen abzuscheiden sein kann. Auch verdienen der Sättigungsgrad der kohlensauren Talkerde mit Kohlensäure und der Wassergehalt eine besondere Berücksichtigung.

v. Bibra führt an, dass die aus Pferdeharn ausgefällte Hippursäure eine braune Farbe hat und bei ihrer Auflösung in schwachem kaustischen Kali einen braunen Körper ungelöst zurücklässt. Die mit Säuren ausgefällte Harnflüssigkeit, welche die Hippursäure abgesestzt hat, gibt mit Kali noch mehr von einem ähnlichen schwarzbraunen Körper, welcher sich gut abwaschen lässt und welcher eine Talkerde-Verbindung ist, die 50 bis 66 Procent Talkerde enthalten kann, welche sich in Salzsäure daraus auflöst, wobei eine humusartige Säure ungelöst zurückbleibt, die sich in Alkohol auflöst, und welche sich mit Alkalien zu

löslichen Salzen vereinigt, woraus sie durch Talkerdesalze wieder niedergeschlagen wird. Er hat sie in dem Harn von allen Thieren gefunden.

Boussingault [1]) hat bei den im Vorhergehenden angeführten Versuchen mit völliger Gewissheit dargelegt, dass ein solcher brauner Körper nicht im frischen Harn enthalten ist, sondern er hat gezeigt, dass er sich darin durch den Einfluss der Luft bildet. Daher wird auch ein frischer, klarer und wenig gefärbter Harn, wenn man ihn auf einer flachen Schale mit weiter Oberfläche stehen lässt, bald tiefer gefärbt, was bis ins Braune übergehen kann. Diese Färbung erleidet er nicht in einer angefüllten und verschlossenen Flasche. Die von v. Bibra dargestellte humusartige Säure ist also offenbar ein Verwandlungsproduct von einem der Bestandtheile des Harns, entstanden durch Oxydation auf Kosten der Luft.

Harn der Schildkröte.

Marchand [2]) hat den Harn der Schildkröte untersucht. Er fand darin 5 Proc. fester Bestandtheile, bestehend aus Harnstoff (0,64 Proc. vom Gewicht des Harns), Harnsäure (1,71 Proc.), vieler Phosphorsäure, Chlorverbindungen, einem braunen fetten Oel, und wenig schwefelsauren Salzen, aber keine Hippursäure.

Milch.

Dumas [3]) gibt an, dass die Milch fleischfressender Thiere, welche keine stärke- oder zuckerartige Stoffe verzehren, keinen Milchzucker ent-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XV, 112.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 244.
3) L'Institut. Nr. 613. p. 341.

hält. Er fütterte eine milchgebende Hündin nur mit Fleisch und er konnte dann in der Milch derselben keinen Milchzucker entdecken, der aber sogleich darin auftrat, als sie zugleich auch Brod bekam. Er gibt ferner an, dass das Casein aus der Milch der Hündin beim Aufkochen coagulirt, während Kuhmilch ohne die Gegenwart von freier Säure nicht coagulirt, und Frauenmilch viele freie Säure bedarf um im Sieden zu gerinnen. Aber er erwähnt nicht, ob die Milch der Hündin neutral, alkalisch oder sauer ist. Das Casein aus allen diesen Milchsorten hat er ganz gleich zusammengesetzt gefunden.

Die Milch-Kügelchen, welche sich beim Auflösen von Kochsalz in Milch abscheiden, enthalten nach dem Waschen mit Kochsalzlösung noch viel Casein, woraus er schliesst, dass die neue Angabe, nach welcher diese Kügelchen das Butterfett mit einer Hülle von Casein umgeben enthalten, richtig sei (Vergl. Jahresb. 1844, S. 649).

Käse. Mulder[1]) hat gefunden, dass der Käse in der Milch aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. Coagulirt man Milch im Sieden mit Essig und übergiesst den ausgewaschenen Käse mit sehr schwacher Salzsäure, so löst er sich in 48 Stunden auf und scheidet die Butter ab, welche dann oben auf schwimmt. Wird diese abfiltrirt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniumoxyd gesättigt, so schlägt sich der eine von den in dem Käse enthaltenen Stoffen nieder, so dass er abfiltrirt werden kann. Aus der davon abfiltrirten

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förh. III, 34.

Flüssigkeit kann der zweite Stoff durch eine gewisse Quantität Salzsäure abgeschieden werden.

Fällt man die Butterkügelchen aus der Milch durch Kochsalz aus, indem man dieses darin auflöst, so hat man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit den Käse aufgelöst. Vermischt man sie dann kalt mit Salzsäure, so fällt der eine von diesen Stoffen nieder, und, nachdem dieser abfiltrirt ist, der zweite beim Erhitzen.

Fibrin löst sich in einer so verdünnten Salzsäure auf, gleichwie Casein; aber kohlensaures Ammoniak fällt das Aufgelöste völlig wieder aus. Albumin ist dagegen in der so verdünnten Salzsäure nicht eher auflöslich, als bis Pepsin hinzugesetzt wird, und aus dieser Lösung fällt kohlensaures Ammoniak alles Aufgelöste wieder aus.

Iljenko und Laskowsky [1]) haben alten (Limburger) Käse untersucht. Die Butter darin scheint die Ursache der Veränderungen des Käse's zu sein. Sie wird in dem Käse allmälig verseift und bildet Ammoniaksalze mit den festen und flüchtigen fetten Säuren, welche dem unveränderten Casein eingemengt bleiben.

Durch Destillation mit Wasser wurde aus dem Käse eine geringe Portion Valeriansäure erhalten, deren Quantität grösser war, wenn vor der Destillation Weinsäure zugesetzt wurde, und ausserdem Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Aus dem nicht flüchtigen Theile zog Alkohol Margarin und Margarinsäure aus.

Sie haben alle diese Körper analysirt, deren Vorhandensein sie bestimmten, selbst das Casein.

---

1) Ann. d. Ch. und Pharm. LV, 78.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 618, die Analyse des Margarins angeführt. Die Arbeit scheint rühmenswerth ausgeführt zu sein.

Cellulose in den niederen Thieren.

In einer sehr wichtigen, an Thatsachen und Ideen reichen, physiologisch-chemischen Abhandlung über die wirbellosen Thiere [1]), aus der sich jedoch ein gedrängter Auszug nicht machen lässt, hat C. Schmidt, unter Anderem, dargelegt, dass die Cellulose keineswegs den Pflanzen eigenthümlich ist, sondern dass sie auch, wie es scheint sehr verbreitet, in den niederen Thierklassen vorkommt. Namentlich hat er sie factisch nachgewiesen als Bestandtheil des Mantels der Ascidien und Frustulien.

Bestandtheile des Ei's.

Ueber die Zusammensetzung des Eigelbs ist eine sehr wichtige Arbeit von Gobley [2]) ausgeführt worden. Nach ihm enthält der Eidotter:

Wasser	51,486
Vitellin	15,760
Margarin und Olein	21,304
Cholesterin	0,438
Margarinsäure und Oelsäure	7,226
Glycerinphosphorsäure	1,200
Salmiak	0,034
Kochsalz, Chlorkalium und schwefelsaures Kali	0,277
Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde	1,022
Fleischextract	0,400
Ammoniak, einen stickstoffhaltigen Körper, Farbstoff, Milchsäure	0,853
	100,000

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVI, 284.

2) L'Instit. Nr. 618. p. 387. Ausführlicher im Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 5, 81, 161.

Ich will einiges Nähere über diese Bestandtheile anführen.

Das *Vitellin* ist der albuminartige Körper im Ei. Man erhält es, wenn man das Eigelb auf einer flachen Porcellantasse ausbreitet und darauf ohne Wärme austrocknen lässt. Wird die trockne Masse dann mit Alkohol ausgekocht, so bleibt das Vitellin farblos zurück, aber im coagulirten Zustande. Man kann es in aufgelöster Form erhalten, wenn man das Eigelb mit wenig Wasser in eine Emulsion verwandelt und diese dann mit mehr Wasser verdünnt, wodurch sich dann das emulsive Gelbe niederschlägt mit Zurücklassung einer Lösung von Vitellin, die durch einen geringen Gehalt an Fett opalisirend ist. Diese Lösung wird, wie Gobley angibt, nicht durch Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Kali, Natron, Kalk und Baryt getrübt. Aber sie wird durch Schwefelsäure und Salzsäure gefällt, und das Coagulum schwimmt dann oben auf. Durch Wärme wird sie coagulirt, bei + 60° fängt sie zu opalisiren an, bei + 73° bilden sich Flocken, die bei + 76° gross werden und sich in der Flüssigkeit ganz abscheiden. Es ist dem Albumin ähnlich, unterscheidet sich aber davon, dass dieses schon in einer niedrigeren Temperatur coagulirt und dann in Klumpen zusammen geht. Es wird auch nicht durch Salze von Blei und von Kupfer gefällt, welche Albumin niederschlagen.

So wie es nach dem Auskochen erhalten wird, ist es ohne Farbe, Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. In kaustischem Kali schwillt es zu einer Gallert an,

und dann löst es sich darin auf, wenn man es damit erwärmt. Hat das Kali darauf so eingewirkt, dass die Lösung Schwefelwasserstoffgas entwickelt, wenn man sie mit Salzsäure übersättigt, so schlägt sich Protein nieder. Von Salzsäure wird es, gleichwie Albumin, mit blauer Farbe aufgelöst.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	52,264
Wasserstoff	7,249
Stickstoff	15,061
Phosphor	1,020
Schwefel	1,170
Sauerstoff	23,236

Dieses Resultat stimmt mit dem von Dumas (Jahresb. 1844, S. 590) überein. Es weicht ein wenig von dem des Albumins ab, aber doch nicht um mehr, als sich völlig aus einem grösseren Gehalt an Schwefel und Phosphor erklären lässt, und da Protein den albuminartigen Körper darin ausmacht, so muss sich dies auch so verhalten.

Das *Oel.* Gobley erklärt die in den letzteren Zeiten angeführte Bereitungsmethode des Eieröls durch Ausziehen mit Aether für unzweckmässig, weil dadurch ein schlechteres Oel erhalten wird, indem der Aether fettsaure Ammoniumoxydsalze mit auszieht, die das Oel unangenehm machen. Er trocknet das Eigelb ohne Erhitzung über + 60° ein, reibt es zu Pulver und presst das Oel aus, wobei die fettsauren Salze in dem ausgepressten Rückstande bleiben. Das Oel enthält dann keine Spur von Phosphor. Die Aetherlösung setzt, wenn man sie verdunsten lässt, zuerst die Salze in Gestalt einer klebenden Masse

ab, die er *Matière visqueuse* nennt, und von dieser kann dann das Oel abgegossen werden. Presst man aber das Oel aus dem ohne Erhitzen eingetrockneten Eigelb aus, so bleiben diese Salze zurück, so dass sie dann mit Aether aus dem Rückstande ausgezogen werden können. Dabei löst sich auch ein wenig zurückgebliebenes Oel auf, welches nach dem Verdunsten des Aethers die klebende Masse verunreinigt, aber welches daraus entfernt werden kann, wenn man sie auf Löschpapier legt.

Diese Ammoniaksalze bestehen nun aus zweifach-margarinsaurem und ölsaurem Ammoniumoxyd, glycerinphosphorsaurem Ammoniumoxyd, Cholesterin, und einer Portion Vitellin oder einem damit höchst ähnlichen Körper, welcher die Hüllen ausgemacht zu haben scheint, worin das Fett eingeschlossen war. Ich übergehe die Angaben über die fetten Säuren und den stickstoffhaltigen Körper, um die Abscheidung der Glycerinphosphorsäure anzuführen. Man löst die klebende Masse in schwachem kaustischen Kali durch 18 bis 24stündiges gelindes Erwärmen im Wasserbade nnd fällt die erhaltene Lösung noch warm mit Essigsäure, die im schwachen Ueberschuss zugesetzt wird, wodurch die fetten Säuren und das Vitellin niedergeschlagen werden, während die Glycerinphosphorsäure in der Lösung bleibt, verunreinigt durch ein wenig phosphorsauren Kalk, vielleicht auch Kochsalz und Fleischextract. Aus der Flüssigkeit wird sie dann mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen und noch feucht durch Schwefelwasserstoff in Wasser zersetzt, indem man zuletzt ei-

nen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff hineinleitet. Nachdem dieser aus der filtrirten Flüssigkeit wieder abgedunstet ist, schüttelt man sie mit kohlensaurem Silberoxyd, um Salzsäure daraus wegzunehmen, befreit sie von Silber durch Schwefelwasserstoff und sättigt sie mit Kalkhydrat, um phosphorsauren Kalk daraus abzuscheiden, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird der Kalk so genau wie möglich durch Oxalsäure niedergeschlagen. (Sicherer würde es wohl sein, die Säure aufs Neue mit Bleizucker auszufällen und aus dem Niederschlage wieder durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden). Die Lösung kann in der Wärme bis zu einem gewissen Grade verdunstet werden, aber nachher muss dieses im luftleeren Raume geschehen. Sie krystallisirt nicht, sondern bleibt zähe, schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Setzt man sie einer höheren Temperatur aus, so verkohlt darin das Glycerin und man erhält eine durch Phosphorsäure saure Kohle. Eine verdünnte Lösung in Wasser verträgt anhaltendes Sieden, aber in einer concentrirten Lösung trennt sich beim Kochen die Säure leicht von dem Glycerin, so dass die Flüssigkeit dann Reactionen auf Phosphorsäure gibt.

Diese Säure bildet eigenthümliche Salze mit Basen, von denen jedoch nur das Kalksalz untersucht ist. Dieses Salz hat die Eigenschaft, sich weniger leicht in warmem als in kaltem Wasser aufzulösen, so dass es sich aus einer in der Kälte gesättigten Lösung, wenn man sie bis nahe zum Sieden erhitzt, in Gestalt von weissen, glänzenden Schuppen abscheidet, deren Abscheidung dann so lange fortdauert, als das Verdunsten fortge-

setzt wird. Es besitzt keinen Geruch, schmeckt scharf sauer, verträgt + 150° ohne zersetzt zu werden, ist unlöslich in Alkohol und wird aus seiner Lösung in Wasser durch Alkohol niedergeschlagen. Wird es mit Kalihydrat bis zur Trockne eingekocht, so zieht Alkohol Glycerin aus dem Rückstande aus. Beim Glühen lässt es neutrale phosphorsaure Kalkerde zurück, die durch Kohle schwarz gefärbt ist.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		At.	Berechnet
Kohlenstoff	17,07	17,02	6	17,06
Wasserstoff	3,51	3,48	14	3,32
Sauerstoff	19,15	19,23	5	18,95
Phosphorsaure Kalkerde	60,27	60,27	1	60,66

Aber $C^6H^{14}O^5$ macht 1 Atom Glycerin aus, so dass diese Säure also besteht aus 1 Atom davon und 1 Atom Phosphorsäure. Die Entdeckung dieser Säure im Eigelb ist sehr merkwürdig.

Die Quantität der *Milchsäure* ist gering. Sie ist frei und folgt dem Fleischextract, woraus sie mit Aether ausgezogen werden kann. Sie bildet mit Kalk und mit Bleioxyd lösliche Salze und zeigte mit Kupferoxyd die Pelouze'sche Probe.

Die *Farbstoffe*. Schon Chevreul zeigte, dass Eigelb einen gelben und einen rothen Farbstoff enthält. Der letztere ist blutroth (Hämatin) und er hat sich zuweilen an einem, gleichsam blutigen Punkte angesammelt. Der gelbe Farbstoff folgt dem Oel. Er ist leichter löslich in Alkohol als das Oel, und dadurch kann der grösste Theil von diesem Oel abgeschieden werden, aber er ist schwerer darin löslich, als das Hämatin, wodurch dieses für sich erhalten werden kann. Der gelbe

Farbstoff konnte jedoch nicht völlig frei von dem Oel erhalten werden. Gobley vergleicht ihn mit Cholepyrrhin, wiewohl er nicht durch Behandeln mit Alkali und Salzsäure grün wird. Alkali färbt ihn noch gelber. Eine Reaction mit Salpetersäure scheint nicht gemacht zu sein, und so viel man nach unseren Kenntnissen von dem Cholepyrrhin aus der Beschreibung des Farbstoffs im Eigelb beurtheilen kann, so stimmt er nicht damit überein.

Leim. Schattenmann[1]) gibt an, dass der aus Knochen bereitete Leim stärker leimt, wie der aus Haut-Abfällen und ähnlichen Stoffen, welche in den Leimsiedereien angewandt werden. Leim, welcher in dünnen Schichten getrocknet wird, wird leimender, als der in dicken Schichten getrocknete. Um den Leim zuverlässig auf seine leimende Kraft und folglich auf seinen relativen Handelswerth zu prüfen, lässt man ihn in kaltem Wasser aufquellen, je mehr er dann dabei an Gewicht zunimmt, desto stärker leimt er. Man wägt ein Stück Leim, lässt es in kaltem Wasser wohl aufquellen und wägt es nach dem Abtrocknen wieder. Guter Knochenleim nimmt auf diese Weise sein zwölffaches Gewicht Wasser auf, und wird er noch einmal aufgelöst und in dünnen Schichten ausgetrocknet, so nimmt er sein 16faches Gewicht Wasser auf. Gewöhnlicher Leim (Elsasser und Deutscher) in dicken Platten nimmt nicht mehr als sein fünffaches Gewicht Wasser auf. Schattenmann, welcher selbst Knochenleim fabricirt, glaubt, dass sich auf diese Weise sicher der relative Handelswerth bestimmen lasse.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 251.

Marchand [1]) hat die Verwandlung des Leims durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure untersucht. Persoz hatte angegeben, dass sich dabei Blausäure bilde, was aber von Sullivan bestritten wurde. Marchand wiederholte Persoz's Versuche, indem er 40 Grm. Leim mit 1000 Grm. Wasser, 160 Grm. zweifach-chromsaures Kali und 300 Grm. Schwefelsäure destillirte, und er bekam Kohlensäure und ein Wasser, welches Ameisensäure enthielt und nach bitteren Mandeln roch. Nachdem 40 Grm. überdestillirt waren, fing Blausäure an überzugehen, und diese wurde dann in so grosser Menge erhalten, dass eine bedeutende Quantität Cyanquecksilber damit bereitet werden konnte. Je concentrirter die Flüssigkeit in der Retorte wurde, desto stärker war die Entwickelung von Blausäure. Als er dann zuletzt die Masse verdünnte und die Destillation weiter fortsetzte, wurde keine Blausäure mehr, sondern Ameisensäure erhalten. Wenn zu derselben Quantität Liquidum in der Retorte 110 Grammen Leim angewandt wurden, so wurde die Ameisensäure in Menge rein und frei von Blausäure erhalten. Hieraus folgt also, dass sich Blausäure und Ameisensäure einander ersetzen; wird die eine erhalten, so bildet sich die andere nicht. Weniger Leim und stärker concentrirte Flüssigkeit scheinen Blausäure zu bilden, und im entgegengesetzten Falle wird die Bildung von Ameisensäure veranlasst. Er fand auch, dass sich eine Spur von Bittermandelöl bildet.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 912, Xanthin.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 305.

eines im Guano gefundenen Körpers, welcher mit Marcet's Xanthic Oxide verglichen wurde. Unger [1]), welcher ihn entdeckte, hat nun eine Beschreibung davon mitgetheilt.

Er wird aus dem Guano am besten auf die Weise erhalten, dass man ihn mit einer dünnen Kalkmilch digerirt, bis die Flüssigkeit im Sieden nicht mehr braun, sondern schwach grüngelb ist. Dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salzsäure vermischt, welcher ein fleischroth gefärbtes Gemische von Harnsäure und Xanthin abscheidet. Aus diesem wird das Xanthin in siedender Salzsäure aufgelöst, woraus dann salzsaures Xanthin beim Erkalten anschiesst, was noch einmal umkrystallisirt wird.

Bei dieser Behandlung fällt der Kalk die Oxalsäure, Huminsäure und den grössten Theil von der Harnsäure aus dem Guano in Gestalt von unlöslichen Verbindungen aus, und das Alkali, womit diese Säuren verbunden waren, bildet mit dem Xanthin eine in Wasser lösliche Verbindung.

Aus der Verbindung mit Salzsäure wird das Xanthin durch Ammoniak niedergeschlagen, in Gestalt eines hellgelben Pulvers. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in siedender Salzsäure und in einer Lauge von kaustischem Natron. Es verträgt $+ 220^{0}$, ohne sich zu verändern und an Gewicht zu verlieren. Beim Reiben backt es zusammen und wird glänzend, wie Wachs. Der Guano gibt $\frac{5}{8}$ seines Gewichts Xanthin. Es besteht nach 8 gut übereinstimmenden Analysen aus ($C = 75{,}0$, $\overline{N} = 175{,}0$):

---

1) Poggend. Ann. LXV, 222.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	39,58	10	39,56
Wasserstoff	3,42	10	3,29
Stickstoff	46,49	10	46,62
Sauerstoff	10,51	2	10,53.

Unger berechnet nur die halbe Anzahl von Atomen und bekommt dadurch im Xanthin die Atome von Wasserstoff und Stickstoff zu $2\frac{1}{2}$ Aequivalenten, was nicht richtig sein kann. Die Eigenschaft, sich mit den meisten Säuren zu vereinigen, scheint auszuweisen, dass es ein gepaartes Ammoniak enthält und also $NH^3 + C^{10}H^4N^8O^2$ wäre. Wir wollen ihm das Symbol $\overset{+}{\Xi}$ geben. Wird das schwefelsaure Salz desselben durch Wasser zersetzt, so bleibt wasserhaltiges Xanthin übrig. Er fand darin, durch Trocknen bei $+125^0$, 6,96 bis 7,19 Procent Wasser, wonach er 4 Atome Wasser auf 3 At. Xanthin berechnet. Dieses Verhältniss ist nicht sehr gewöhnlich und der gefundene Wassergehalt ist etwas niedriger, als er nach der Rechnung sein müsste. Wäre der Wassergehalt des Hydrats nach dem Trocknen im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur durch Trocknen bei $+50^0$, $+100^0$, $+125^0$ und 150^0 bestimmt worden, so hätte sich aus den Resultaten ein Urtheil schöpfen lassen. Da es bei einer gewissen Temperatur wasserfrei wird, so sieht es aus, als enthielte das Hydrat von Anfang an 2 At. Wasser, von denen 1 At. leicht und das andere erst in höherer Temperatur und ungleichmässig weggeht. Das Hydrat ist im Uebrigen nicht beschrieben worden.

Salzsaures Xanthin. Das Xanthin absorbirt Salzsäuregas, wodurch es sich gelinde erwärmt,

aufquillt und um die Hälfte an Gewicht zunimmt, was 1 Atom Xanthin auf 2 Aequivalente Salzsäure entspricht. Das eine Aequivalent dunstet in der Luft allmälig davon ab und bei + 100° geht es rasch weg, worauf eine Verbindung zu gleichen Aequivalenten zurückbleibt. Bei + 200° geht allmälig die übrige Salzsäure daraus weg, aber langsam, so dass das Xanthin erst nach 7 Stunden chlorfrei erhalten wurde. Wird das Xanthin in siedender Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit siedendem Wasser verdünnt, so schiesst das Salz beim Erkalten in hellgelben feinen Nadeln an, worin er 10,19 Proc. Krystallwasser fand, welche er zu 7 At. Wasser auf 3 At. Salz berechnet, aber ohne durch besondere Versuche zu controliren, ob nicht dieser ungewöhnliche Wassergehalt von einem Trocknungsfehler herrührt und der richtiger 2 At. Wasser auf 1 At. Salz ist, was am wahrscheinlichsten ist.

Mit Platinchlorid gibt salzsaures Xanthin einen gelben Niederschlag, welcher ein Doppelsalz ist, und welcher, nach dem Gehalt an Platin und Stickstoff darin, welche bestimmt wurden, zu urtheilen, aus $\overset{+}{\Xi}\mathrm{H}\mathrm{Cl} + 2\mathrm{Pl}\mathrm{Cl}^2$ besteht. Es wird nicht durch Säuren zersetzt, aber in der Luft geht Salzsäure daraus weg. Von kohlensaurem Natron wird es mit Entwickelung von Kohlensäuregas ohne Rückstand aufgelöst und durch Uebersättigen mit Salzsäure kann es unverändert daraus wieder hergestellt werden.

Schwefelsaures Xanthin, $\overset{+}{\Xi}\dddot{\mathrm{S}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, wird erhalten, wenn man das Xanthin in concentrirter Schwefelsäure auflöst, so lange die Säure noch

etwas davon aufnimmt, worauf beim Erkalten das Salz in gelben Nadeln daraus anschiesst, welche zuweilen Zolllang werden können. Es wird mit wenigem, nicht zu starkem Alkohol abgewaschen, um die saure Mutterlauge davon zu entfernen. Die Krystalle lassen sich zu Pulver zerreiben, aber nur bis zu einem gewissen Grade, bei dem sie dann zusammenbacken, noch mehr als das Xanthin für sich. In der Wärme verlieren sie 2 Atome oder 8,12 Proc. Wasser. Das dritte kann nicht daraus entfernt werden, und es sieht aus, als wäre es hier in der Eigenschaft eines Bestandtheils von dem Ammoniumoxyd gebunden. Durch Wasser wird es zersetzt, so dass Hydrat zurückbleibt; aber ein Theil von dem Xanthin geht in die Lösung über, welches, nachdem man sie durch Verdunsten concentrirt hat, als neutrales Salz wieder anschiesst. Das Verhältniss zwischen dem, was abgeschieden wird und was sich in Gestalt eines sauren Salzes auflöst, wurde nicht untersucht. Die Zusammensetzung des sauren Salzes ist also noch unbekannt.

Salpetersaures Xanthin, $3\overset{+}{\Xi}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{3}\overset{.....}{\mathrm{N}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}\overset{.....}{\mathrm{N}} + 8\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, wird erhalten, wenn man das Xanthin in siedender Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht auflöst, wodurch das Xanthin nicht zerstört wird. Beim Erkalten schiesst es in hellgelben, glänzenden Nadeln an, welche in der Luft verwittern und in höherer Temperatur Säure mit dem Wasser verlieren. Sie können mit 80procentigem Alkohol gewaschen werden.

Phosphorsaures Xanthin scheidet sich beim Verdunsten in körnigen Krusten ab. Es besteht

aus $\overset{+}{\underline{X}}^{3}\dot{\bar{H}}^{3}\dddot{\bar{P}}^{4} + \dot{\bar{H}}$. Das Wasseratom geht erst über $+ 100^{0}$ daraus weg.

Oxalsaures Xanthin, $\overset{+}{\underline{X}}^{3}\dot{\bar{H}}^{3}\ddot{\bar{C}}^{4} + \dot{H}$, setzt sich aus der Lösung des Xanthins in Salzsäure in Körnern ab, wenn man sie mit oxalsaurem Ammoniumoxyd vermischt. Es verliert bei $+ 120^{0}$ kein Wasser.

Weinsaures Xanthin, $\overset{+}{\underline{X}}^{3}\dot{\bar{H}}^{3}\ddot{\overline{Tr}}^{4} + \dot{H}$. Wird Xanthin in verdünnter Weinsäure im grossen Ueberschuss aufgelöst, so bildet das Salz beim Erkalten gelbliche Warzen von feinen Krystallen, die leicht zerfallen und ein strahlig schillerndes Gewebe zeigen. Es verliert bei $+ 120^{0}$ nichts an Gewicht.

Wird das Xanthin in einer warmen und starken Lösung von kaustischem Natron aufgelöst und die Lösung mit Alkohol vermischt, so scheidet sich Xanthinnatron in Gestalt einer blättrigen Krystallmasse ab, welche aus 1 At. Xanthin, 2 At. Natron und 2 At. Wasser besteht. In der Luft zieht sie Kohlensäure an und verwittert. Durch Wasser wird sie partiell zersetzt, so dass sich ein Theil von dem Xanthin abscheidet und ein anderer Theil mit Ueberschuss an Natron auflöst.

Das Xanthin vereinigt sich auch mit schwefelsaurem Silberoxyd. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Xanthin mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so erhält man einen voluminösen, halbklaren Niederschlag, welcher schwierig vollkommen auszuwaschen ist, und welcher beim Trocknen stark zusammenschrumpft, worauf er eine fleischrothe, harte Masse ist, die nicht vom Papier ablässt, wenn man sie darauf getrock-